

**Die Änderung der Oberflächengröße bei
Reaktionen pulverförmiger Komponenten
im festen Zustand**

Wilfried Köhler



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die Änderung der Oberflächengrösse bei Reaktionen
pulverförmiger Komponenten im festen Zustand

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Wilfried Köhler

aus

Aussig/Elbe

Mai 1958



Berichterstatter: Prof. Dr. G. -M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 25. JUNI 1958

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom November 1956 bis April 1958 im
Physikalisch Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich für die Stellung dieser Arbeit und sein hilfsbereites Interesse
herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Problemstellung	1
II. Experimentelle und theoretische Erkenntnisse über Reaktionen im festen Zustand.	2
III. Theorie der Oberflächenmessung mittels Gasadsorption	9
IV. Experimenteller Teil	
1. Beschreibung der Apparatur	15
2. Eichung der Apparatur	16
3. Vorbehandlung des Adsorbens	18
4. Aufnahme der Adsorptionsisotherme	19
5. Auswertung der Messgrößen	19
6. Fehlerbetrachtung	21
V. Messergebnisse	22
Die Veränderung der Oberflächengröße	
1. bei den Komponenten	22
2. bei doppelter Umsetzung	29
3. bei der Wolframat- und Molybdatbildung	33
VI. Vergleich der Ergebnisse bei der Wolframat- und Molybdatbildung mit denen bei der Spinellbildung	40
VII. Zusammenfassung	44
Literaturverzeichnis	46

I. Problemstellung

Die für zahlreiche Festkörperreaktionen bekannte Tatsache, dass ein Reaktionsablauf auch dann stattfindet, wenn die Ausgangsstoffe durch einen festen Endstoff in Form eines Ionenkristalls räumlich von einander getrennt sind, dürfte heute wohl kaum noch prinzipielle gedankliche Schwierigkeiten bereiten, wenn auch der Mechanismus im einzelnen häufig noch nicht genügend geklärt ist.

Die meisten Beobachtungen sind qualitativer Art; konkrete Angaben über die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte und damit über den Reaktionsmechanismus werden nicht gemacht. Der Grund liegt in der Versuchsanordnung: in den meisten Fällen werden die Reaktionspartner in fein gepulverter Form und inniger Durchmischung zur Reaktion gebracht. Bei diesen Pulverreaktionen ist man weder in der Lage die Anteile der Phasengrenzreaktion und der Diffusion zu trennen, noch den Mechanismus der Ionendiffusion durch die Reaktionsschicht zu erklären.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Veränderung der Oberflächengrösse während des Reaktionsverlaufes von pulverförmigen Gemischen zu verfolgen.

Dieses Messverfahren bringt zwar auch keine quantitativen Angaben über den Reaktionsmechanismus, aber einige neue qualitative Beiträge zur Klärung der Reaktionen im festen Zustand.

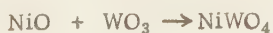
Die Oberflächen wurden nach der BET-Methode bestimmt, als Adsorptiv wurde Stickstoff verwendet.

Folgende Systeme wurden untersucht:

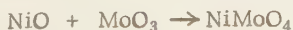
1. Die doppelten Umsetzungen:



2. Die Wolframatbildung:



3. Die Molybdatbildung:



II. Experimentelle und theoretische Erkenntnisse über Reaktionen im festen Zustand

In der ersten Phase der Beobachtungen von Umsetzungen in Festkörpern lieferte die Metallkunde die meisten Beispiele (Lit. 1). ROBERTS-AUSTEN (Lit. 2) verfolgte die Diffusion von Gold in festes Blei; mit der Auswertung der Diffusionskonstanten in diesem System führte er wohl die erste quantitative Messung auf diesem Gebiet aus, der erst viel später ähnliche folgten.

Die ersten Untersuchungen über Umsetzungen zwischen nichtmetallischen Verbindungen sind die Arbeiten von COBB (Lit. 3): $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$, ENDELL (Lit. 4): Oxyde + SiO_2 bzw. Al_2O_3 und dann die Arbeiten von HEDVALL, TAMMAN, HÜTTIG u. JANDER.

Bei einer Untersuchung der bis dahin unbekannten chemischen Zusammensetzung einiger in der Lötrohranalyse und als keramische Farbstoffe schon lange angewandter Stoffe, wie Rinmans Grün, Thénards Blau, Bleu Céleste, zeigte HEDVALL (Lit. 5), dass diese Substanzen auch weit unter den Schmelzpunkten der betreffenden Systeme und ohne Anwendung von Flussmittel hergestellt werden können.

Den nächsten prinzipiell wichtigen Fortschritt auf dem Gebiet der Reaktion im festen Zustand stellten die von HEDVALL u. HEUBERGER (Lit. 6) gefundenen Platzwechselreaktionen dar. Die systematische Untersuchung dieses neuen Reaktionstyps zeigte als Hauptergebnis eine zuerst recht eigentümlich erscheinende Regelmässigkeit bei der Gruppierung der Reaktionstemperaturen, womit jene Temperaturen gemeint sind, bei welchen die betreffenden Umsetzungen mit einer zur Registrierung ausreichenden Intensität (in diesem Fall der Wärmetönung) einsetzen. Die drei von einander wohl getrennten Gruppen von Reaktionstemperaturen entsprechen den drei angewandten Oxyden (Lit. 7) BaO reagiert im niedrigsten Temperaturintervall $335\text{--}390^\circ$, SrO im Intervall $430\text{--}465^\circ$, CaO im höchsten Temperaturintervall, nämlich $515\text{--}560^\circ$. Dieser Befund stand in bester Übereinstimmung mit der allgemeinen chemischen Aktivität dieser Oxyde. Erstaunlich war aber, dass die Temperaturen sowohl vom Kation als auch vom Anion des zugesetzten Salzes weitgehend unabhängig waren.

Es lag nahe, für die bei unerwartet niedrigen Temperaturen in wenigen Sekunden erhaltenen erstaunlich grossen Umsetzungsbeträge nach reaktionsvermittelnden Schmelzen zu suchen. Mit der Möglichkeit eines solchen Einflusses hatte man natürlich zu rechnen, namentlich bei Reaktionen mit BaO , bei welchem ein Feuchtigkeitsgehalt nicht ohne besondere Vorsichtsmassnahmen fern zu halten ist und ein $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -haltiges Eutektikum in dem betreffenden Temperaturintervall auftreten kann. Eine solche Erklärung ist aber bei den anderen Oxyden nicht möglich (Lit. 8).

TAMMAN u. Mitarbeiter (Lit. 9) fanden, dass die Temperatur des Reaktionsbeginns, wenn dieselbe Komponente teilnimmt, häufig bei derselben Temperatur liegt und innerhalb der Fehlergrenzen mit der Temperatur des Zusammenbackens dieser Komponente zusammenfällt.

	Reaktions- temperatur	Temperatur des Zusammenbackens
$\text{MoO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgMoO}_4$	425	435 ± 10
$\text{MoO}_3 + \text{BeO} \rightarrow \text{BeMoO}_4$	400	
$\text{MoO}_3 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaMoO}_4$	(600) $400^{+1)}$	
$\text{WO}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgWO}_4$	300	308 ± 19
$\text{WO}_3 + \text{BeO} \rightarrow \text{BeWO}_4$	300	
$\text{WO}_3 + \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaWO}_4$	300	

^{+) Dieser Wert stammt von JANDER (Lit. 10).}

Die Temperatur des Zusammenbackens wurde auf folgende Art bestimmt: Ein Rührer wurde mit gleichbleibender Kraft im Pulver des zu untersuchenden Stoffes bei langsam steigender Temperatur bewegt und die Temperatur des Stehenbleibens des Rührers bestimmt. Der Grund für das Stehenbleiben des Rührers ist ein Zusammenbacken des Pulvers bei dieser Temperatur; dadurch wird der Widerstand, den der Rührer zu überwinden hat, sehr vergrößert (Lit. 11). TAMMAN hat eine grosse Zahl von Substanzen auf den Beginn der „merklichen“ Selbstdiffusion untersucht und für einzelne Stoffklassen eine gewisse Gesetzmässigkeit gefunden (Lit. 12). Es lässt sich nur ein gewisses Temperaturintervall angeben, wo die Selbstdiffusion merklich wird, das noch von den Versuchsbedingungen abhängt, da die Diffusionskonstante exponentiell von der Temperatur abhängt.

JANDER (Lit. 10) fand aber, dass die Reaktionen $\text{PbO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{PbWO}_4$ und $\text{PbO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{PbMoO}_4$ nicht bei der für WO_3 bzw. MoO_3 eigentümlichen Temperatur beginnen, sondern erst bei 480° bzw. 460° . Diese Reaktionstemperaturen liegen im Bereich der Temperatur des Zusammenbackens von PbO $466 \pm 6^\circ \text{C}$.

Aus der Untersuchung, welche Komponente im Reaktionsprodukt löslich ist, ergab sich das bemerkenswerte Ergebnis, dass „im grossen und ganzen Lösungsvermögen und merklicher Reaktionsbeginn einander parallel laufen“. Während im BaWO_4 sich WO_3 , im BaMoO_4 sich MoO_3 ein wenig lösen und der Reaktions-

beginn bei einer Temperatur liegt, die dem WO_3 bzw. MoO_3 zugeschrieben werden kann, löst sich in PbWO_4 und PbMoO_4 etwas PbO , und die Reaktion fängt bei einer dem PbO eigentümlichen Temperatur an, „merklich“ zu werden.

Die Temperatur des Beginns der Reaktion wird nach den Versuchen von TAMMAN (Lit. 9) bei den doppelten Umsetzungen durch die Temperatur des Zusammenbackens derjenigen Komponente bestimmt, die bei der Reaktion in eine Verbindung grösserer Bildungswärme übergeht.

	Reaktions- temperatur	Temperatur des Zusammenbackens
$\text{PbO} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{ZnO}$ 50.5 229.6 116.3 84.4	500	466 $\pm$ 6
$\text{PbO} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{CuO}$ 50.5 111.5 116.3 39.7	490	
$\text{ZnS} + \text{PbO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{PbS}$ 41.6 50.5 84.4 20.3	400	390 $\pm$ 15
$\text{ZnS} + \text{CuO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{CuS}$ 41.6 39.7 84.4 11.6	400	

Die Zahlen unter den chemischen Bezeichnungen sind die Bildungswärme in kcal/Mol.

Falls eine Komponente bei einer doppelten Umsetzung einen Umwandlungspunkt besitzt, so wird die Temperatur des Umwandlungspunktes von der Temperatur des Beginns der Reaktion nicht überschritten.

Bei den Reaktionen im festen Zustand sind nicht nur Anfangs- und Endwert, sondern vor allem der Ablauf der Reaktion von Interesse. Es wurden zahlreiche Messverfahren entwickelt, um den Reaktionsablauf zu verfolgen; einige seien hier aufgeführt.

Bei Systemen mit leicht messbarer Wärmetönung findet vielfach die thermische Analyse Anwendung, die vor allem von HEDVALL (Lit. 6) entwickelt wurde. TAMMAN verfolgte den Reaktionsablauf mittels Leitfähigkeitsmessungen (Lit. 9), HAHN u. MÜLLER durch Bestimmung des Emanationsvermögens (Lit. 13), JANDER bestimmte den Reaktionsumsatz auch durch Intensitätsmessungen der Röntgeninterferenzen (Lit. 14). Zu genauen Resultaten führt vor allem die Kontrolle durch chemische Analysen: Da sie aber häufig langwierig und umständlich ist, versucht man sie durch eine der anderen Methoden zu ersetzen. Sie hat ferner

den Nachteil, dass beim Herauslösen der einen Komponente das Gleichgewicht verschoben und somit das Endprodukt noch verändert werden kann.

Zum Nachweis, welche Komponente in erster Linie diffundiert, eignet sich vor allem die TUBANDT'sche Methode mit Presszylindern (Lit. 15) oder das von BENGTON u. JAGITSCH angewandte Verfahren der „markierten Grenzflächen“ (Lit. 16). Dieses Verfahren besteht darin, dass auf der Kontaktfläche der Reaktionspartner eine mikroskopisch wahrnehmbare, aber den Kontakt nicht störende Markierung eines chemisch indifferenten Stoffes — wie z.B. Platinpulver — aufgebracht wird. Damit ist dann eine Entscheidung herbeizuführen, welche Ionenarten diffundieren.

Unterhalb der Temperatur des Reaktionsbeginns, also bevor eine der beiden Komponenten sich im Zustand der inneren Diffusion befindet, bildet sich an den Grenzflächen, an denen Oberflächendiffusion möglich ist, eine Schicht einer gemeinsamen Verbindung. Vor allem HÜTTIG u. Mitarbeiter (Lit. 17) haben diese Zwischenzustände, bevor das eigentliche Reaktionsprodukt gebildet wird, bei einer grösseren Anzahl von Oxydgemischen untersucht. Dabei erstreckte sich die Beurteilung auf Farbe, katalytische Wirksamkeit gegenüber verschiedenen Reaktionen, Sorptionsvermögen für verschiedene Lösungen, Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität, der Dichte und des Schüttvolumens, des Fluoreszenzvermögens und der Veränderung der Röntgeninterferenzlinien.

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden an den untersuchten Systemen ergaben, im wesentlichen übereinstimmend, etwa folgendes:

Die Eigenschaften eines Oxydgemisches, etwa $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, das sorgfältig gepulvert, gemischt und bestimmte Zeiten, meist 6 Stunden, auf verschiedenen hohen Temperaturen erhitzt worden war, ändern sich in charakteristischer Weise mit der angewandten Temperatur.

Bereits das Vermischen kann die Eigenschaften etwas ändern, im gleichen Sinn wirkt mässiges Erhitzen (100-300°). Katalytische Aktivität und Sorptionsvermögen nehmen gegenüber dem der Summe der Komponenten zukommenden Wert ab. HÜTTIG deutet das durch ein enges Zusammentreten der verschiedenartigen Teilchen und bezeichnet die Erscheinung als Abdeckung.

Als nächste Phase tritt bei etwas höheren Temperaturen eine Farbänderung ein, die katalytische Wirksamkeit steigt an und das Adsorptionsvermögen ändert sich. Da magnetische Suszeptibilität und Röntgenaufnahmen noch ungeändert bleiben, wird dieser Befund als Veränderung der Oberfläche gedeutet. In diesem Stadium der Reaktion ist wahrscheinlich die Oberflächendiffusion massgebend.

Mit weiter erhöhter Erhitzungstemperatur geht die Farbänderung und die katalytische Wirksamkeit wieder zurück, mit weiterer Erhitzung beginnen die magnetische Suszeptibilität zu-, die Dichte abzunehmen. Im weiteren Verlauf treten dann im Röntgendiagramm die Linien der Reaktionsprodukte auf. Die anfangs verbreiterten Interferenzlinien werden allmählich schärfer, ein Zeichen zunehmender Ordnung im Gitter bzw. Wachstums grösserer Kristallite.

Der Verlauf einer Reaktion im festen Zustand bei pulverförmigen Komponenten lässt sich nach HÜTTIG in folgende Abschnitte unterteilen:

1. Die gegenseitige Abdeckung
2. Die Aktivierung durch Oberflächendiffusion
3. Die Desaktivierung durch Ordnung der Oberflächenverbindungen
4. Die Aktivierung durch innere Diffusion
5. Die Bildung fehlerhaft kristallisierter Aggregate der neuen Verbindung und
6. Die Ausheilung der Kristallbaufehler.

Die einzelnen Perioden können sich stark überlappen und so manchmal gar nicht in Erscheinung treten.

Die Klärung des An- und Abtransportes der Reaktionspartner machte lange Zeit Schwierigkeiten, man glaubte die örtlichen Reaktionsstellen entweder flüssig oder gasförmig annehmen zu müssen. BALAREW (Lit. 18) ging sogar soweit, dass er einen Reaktionsablauf im festen Zustand für unmöglich hielt. Als Ausweg führte man die Möglichkeit eines An- und Abtransportes der Ausgangsstoffe und des Reaktionsproduktes über Poren und Hohlräume an, also Diffusionsvorgänge an inneren Oberflächen, den sogenannten Smekalschen „Lockerstellen“.

Aber trotz Einführung dieser Möglichkeit zur Deutung des Reaktionsmechanismus, der für zahlreiche Reaktionen durchaus zutreffen mag, gibt es eine grosse Anzahl von Reaktionen, die auf Grund dieser Annahmen nach wie vor unverständlich blieben, wollte man die Realität der Ionenfehlordnungsstellen im Kristall verneinen.

Nach den Modellvorstellungen der Fehlordnungstheorie werden Transportvorgänge durch eine Wanderung der diffundierenden Teilchen über Leerstellen und Zwischengitterplätze im Kristall erklärt.

Die Fehlordnungserscheinungen wurden von FRENKEL (Lit. 19) und von WAGNER u. SCHOTTKY (Lit. 20) theoretisch behandelt. Bei den WAGNER-SCHOTTKYschen Fehlordnungserscheinungen handelt es sich um reversible

Fehlordnungsgleichgewichte, die von den üblichen Zustandsgrößen wie Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung der den Festkörper umgebenden Atmosphäre abhängig sind. Nicht nur aus kinetischen Beobachtungen, wie Diffusion, elektische Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit, sondern auch auf Grund der Gleichgewichtsverhältnisse kann man mit der Existenz von Fehlordnungerscheinungen rechnen. Für eine Anzahl von Verbindungen, wie Cu_2O , NiO , ZnO , Ag_2S und andere ist bekannt, dass diese nicht immer eine exakt stöchiometrische Zusammensetzung besitzen, sondern in einem mehr oder weniger hohem Masse einen Kationen- oder Anionenüberschuss aufweisen.

TAMMAN (Lit. 21) und etwas später PILLING u. BEDWORTH (Lit. 22) fanden unabhängig von einander, dass die Zundergeschwindigkeit umgekehrt proportional der jeweiligen Schichtdicke der Zunderschicht ist. Ohne den Mechanismus im einzelnen zu kennen, konnte man häufig die Reaktionsgeschwindigkeit mittels einer einfachen Gesetzmässigkeit durch den Diffusionsvorgang der Ausgangsstoffe beschreiben.

Von WAGNER wurde (Lit. 23) die Arbeitshypothese aufgestellt, dass nicht neutrale Atome, sondern Ionen + Elektronen diffundieren; er konnte damit eine quantitative Formulierung der Zundervorgänge an reinen Metallen und Metalllegierungen ableiten.

Die allgemeinen Gesichtspunkte für die Deutung der Einzelvorgänge bei der Metalloxydation bewährten sich weiterhin auch für die Deutung der Bildungsreaktionen von Ionenverbindungen höherer Ordnung. Als besonders günstiges Beispiel haben KOCH u. WAGNER (Lit. 24) die Umsetzung $2\text{AgI} + \text{HgI}_2 \rightarrow \alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ untersucht.

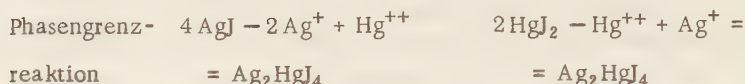
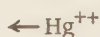
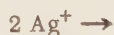
Nach dem Muster der TUBANDT'schen Pastillenversuche wurden je vier Presszylinder von 1 mm Dicke und einem Querschnitt von 0.28 cm^2 66 Tage bei 65°C getempert.

AgI	Ag_2HgI_4	Ag_2HgI_4	HgI_2
-----	---------------------------	---------------------------	----------------

Unter Berücksichtigung eines störenden Verdampfungseffektes von HgI_2 konnte die rationelle Reaktionskonstante aus dem analytisch bestimmten Umsatz zu $k = 2.1 \cdot 10^{-11} \text{ Äquiv. cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ gefunden werden. Zur Berechnung dieser Konstanten aus anderen Messdaten verwandten KOCH u. WAGNER die von WAGNER entwickelte Formel und fanden in Übereinstimmung mit dem Experiment $k = 1.9 \cdot 10^{-11}$. Auf Grund dieses Befundes kann die Gesamtreaktion durch eine gegenseitige Wanderung von Ag^+ - und Hg^{2+} -Ionen in äquivalenten Mengen durch die Ag_2HgI_4 -Phase mit den entsprechenden Phasengrenzreaktionen beschrieben werden.

AgJ	Ag ₂ HgJ ₄	HgJ ₂
-----	----------------------------------	------------------

Ionendiffusion



ZIEMEN u. Mitarbeiter (Lit. 25) konnten durch Verwendung von radioaktiven ^{111}Ag - und ^{203}Hg -Isotopen die Selbstdiffusionskonstanten von Ag und Hg in Ag_2HgJ_4 bei 50°C zu $2 \cdot 10^{-7}$ und $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ermitteln und damit eine Diffusion von Ag^+ und Hg^{++} -Ionen sicherstellen.

In ähnlicher Weise wurde von WAGNER der Bildungsmechanismus der Spinelle und anderer Doppeloxyde angenommen. HAUFFE u. PSCHERA (Lit. 26) versuchten die Bildungsgeschwindigkeit von NiCr_2O_4 , ZnAl_2O_4 , und ZnCr_2O_4 unter Beibehaltung der WAGNERSchen Versuchsanordnung zu ermitteln. Wegen zu kleiner Reaktionseffekte und zu grosser Störung infolge erheblicher Verdampfung der Oxyde wurden keine quantitativen Ergebnisse erhalten.

Im Falle doppelter Umsetzungen bei Reaktionen im festen Zustand konnte WAGNER (Lit. 27) eine Ionen- und Elektronenwanderung wahrscheinlich machen, wobei er annimmt, dass die Reaktionsprodukte nicht hintereinander angeordnet sind, sondern in nebeneinander liegenden Schichten entstehen, wie es JOST angedeutet hat (Lit. 28). Die abgeleiteten Gleichungen gestatten allerdings nur eine rohe Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit, da die Annahme praktisch ungehemmter Phasengrenzreaktion häufig nicht berechtigt und eine ideale Nebeneinanderschichtung der Reaktionsprodukte infolge der verschiedenen Äquivalentvolumina nicht erfüllt ist.

III. Theorie der Oberflächenmessung mittels Gasadsorption

Die Messung der Oberfläche durch Gasadsorption wurde ursprünglich für das Studium von Ammoniakkatalysatoren entwickelt; sie erwies sich nicht nur für diese Katalysatoren, sondern auch für eine grosse Anzahl anderer Katalysatoren als sehr nützlich. Sie ist nicht die einzige Methode zur Messung von Oberflächen feinverteilter und poröser Festkörper, aber sie ist vorallem in der von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER entwickelten BET-Methode heute weitgehend als Standard eingeführt.

Eine Zusammenfassung anderer Methoden zur Messung von Oberflächen ist in der Abhandlung von EMMETT: „Measurement of Surface Areas“ (Lit. 29) gegeben; dort werden auch die verschiedenen Messverfahren verglichen und die jeweils erzielbaren Grössen (wie Gesamtoberfläche, Porengrösse und -verteilung etc.) aufgeführt.

a) Das BET-Modell.

Die Menge eines adsorbierten Gases nimmt bei konstanter Temperatur mit wachsendem Druck zu, bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab; in dem Temperaturgebiet, wo die aktivierte Adsorption beginnt, ist durch die Überlagerung der beiden Adsorptionsarten (physikalische und chemische) auch ein Ansteigen der adsorbierten Menge mit steigender Temperatur bei konstantem Druck möglich (Lit. 30).

Eine der ersten und bedeutensten Adsorptionsgleichungen hat LANGMUIR abgeleitet (Lit. 31); er betrachtete nur die Adsorption einer einzigen Molekelschicht, aber seine Gleichung ist sowohl für physikalische als auch chemische Adsorption anwendbar. LANGMUIR gebrauchte eine kinetische Ableitung, spätere thermodynamische und statistische Methoden erbrachten gleichartige Beziehungen.

Bei tiefen Temperaturen und höheren Drucken hört die Adsorption nicht mit der Vollendung der ersten Schicht auf, sondern es bilden sich weitere Schichten, bis schliesslich Kapillarkondensation einsetzt. Für Stickstoff ist nach allgemeiner Ansicht (Lit. 32) das Gebiet der unimolekularen Schicht der Teil der Isotherme unterhalb des relativen Druckes von ungefähr 0.1; Kapillarkondensation setzt bei relativen Drucken von etwa 0.4 ein.

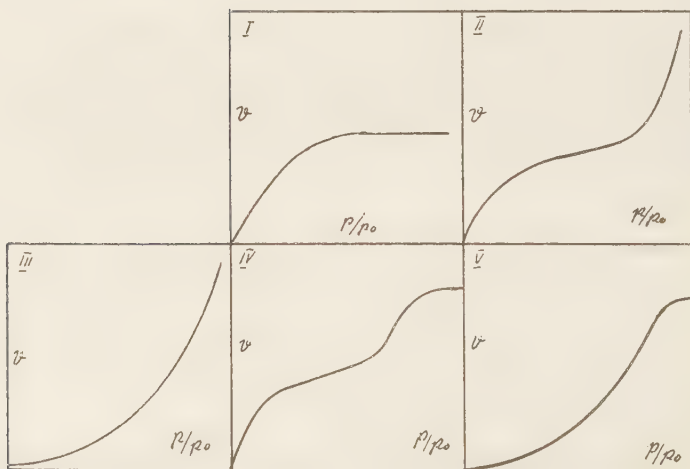
In der Nachbarschaft von $p/p_0 = 0.1$ ist eine statistisch unimolekulare Schicht ausgebildet; dieser Punkt ist in der unmittelbaren Nachbarschaft des B-Punktes von BRUNAUER u. EMMETT (Lit. 32), der als die untere Begrenzung des linearen Teiles einer Isotherme definiert ist.

Eine Adsorptionsisotherme stellt die Beziehung zwischen dem Druck des Adsorptivs und der Menge adsorbierten Gases bei einer bestimmten Temperatur dar. Das adsorbierte Volumen in ccm unter Normalbedingungen pro Gramm Adsorbens wird gegen den relativen Druck p/p_0 aufgetragen; dabei bedeutet p den gemessenen Druck des Adsorptivs und p_0 den Sättigungsdruck bei der bestimmten Temperatur.

Die Form einer vollständigen Isotherme vom Druck Null bis zum Sättigungsdruck p_0 hängt vom Adsorptiv, der Art und Grösse der adsorbierenden Oberfläche und der Struktur der Poren ab.

Die Isothermen, die nur physikalische Adsorption enthalten lassen sich nach BRUNAUER, DEMING, DEMING u. TELLER (Lit. 33) in fünf Typen einteilen (Abb. 1).

Abb. 1 Die fünf Typen von Isothermen
der physikalischen Adsorption (Lit. 33)



- Typ I entspricht der LANGMUIR-Gleichung für unimolekulare Adsorption.
- Typ II wird allgemein multimolekularer Adsorption zugeschrieben; S-förmige Isotherme mit asymptotischer Näherung an die Ordinate bei $p/p_0 = 1$.
- Typ III ist sehr selten (Lit. 34), die Kräfte der unimolekularen Adsorption sind sehr klein.
- Typ IV und V entsprechen II bzw. III, nur ist bei diesen Formen eine scharfe obere Grenze der adsorbierbaren Menge durch ein begrenztes Porenvolumen gegeben.

Es ist schwierig, diese fünf Typen von Isothermen in einer allgemeinen Theorie der physikalischen Adsorption zu beschreiben; da diese die unimolekulare und multimolekulare Adsorption, ferner Kapillarkondensation erfassen muss.

Die bekannteste und am meisten gebrauchte Theorie der multimolekularen Adsorption wurde von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER entwickelt (Lit. 35), sie gaben eine kinetische Ableitung der BET-Gleichung, die als eine Verallgemeinerung der kinetischen Ableitung von LANGMUIR betrachtet werden kann. In Analogie zu der statistischen Ableitung der LANGMUIR-Isotherme durch FOWLER (Lit. 36), haben CASSIE u. HILL (Lit. 37) eine statistische Ableitung der BET-Gleichung gegeben. Der Vorteil einer Behandlung mit den Mitteln der statistischen Mechanik ist die explizite Darstellung aller Konstanten, Parameter etc. durch Ausdrücke molekularer Eigenschaften. Alle Annahmen über den speziellen kinetischen Mechanismus können vermieden werden; man betrachtet nur die verschiedenen möglichen Zustände des Systems

Das der BET-Theorie zugrundeliegende Modell kommt am klarsten bei der statistischen Ableitung heraus; folgende vereinfachende Annahmen müssen gemacht werden:

1) Es gibt B gleichartige Plätze für lokalisierte Adsorption in der ersten Schicht; Wechselwirkungen zwischen den Molekeln der ersten Schicht werden vernachlässigt. Dies entspricht dem Modell von FOWLER für die „LANGMUIR-Adsorption“ an einer einheitlichen Oberfläche ohne Wechselwirkung.

2) Jede Molekel in der ersten Schicht ist ein möglicher Platz zur Adsorption einer Molekel der zweiten Schicht; jede Molekel der zweiten Schicht ist ein möglicher Platz zur Adsorption einer Molekel der dritten Schicht usw.

3) Alle Molekeln in der zweiten und in den höheren Lagen haben die gleiche Zustandsfunktion einschliesslich der Energie wie im flüssigen Zustand (im all-

gemeinen verschieden von der Zustandsfunktion der ersten Schicht). Wechselwirkungen zwischen Molekeln der gleichen Schicht werden nicht in Betracht gezogen.

Eine anschauliche Darstellung der adsorbierten Phase ist eine Ansammlung von Molekelsäulen, die auf den Molekeln der ersten Schicht errichtet sind. Diese Säulen haben keine energetische Wechselwirkung untereinander, aber die statistische Verteilung der Höhe ist so, dass die freie Energie des Systems ein Minimum wird.

Die Annahmen in Bezug auf die flüssige Phase sind völlig unrealistisch, jede flüssige Molekel hat doch zehn bis zwölf nächste Nachbarn, während in diesem Modell jede nur zwei besitzt.

Mit den obigen Annahmen konnte die statistische Ableitung der BET-Isotherme durchgeführt werden (Lit. 37)

$$(Gl. 1) \quad \theta = \frac{N}{B} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+cx)}; \quad \begin{aligned} x &= P/P_0 \\ c &= A \exp(E_1 - E_L)/RT \end{aligned}$$

N = Anzahl der adsorbierten Molekeln

B = Anzahl der Adsorptionsplätze in der Oberfläche

θ = Zahl der adsorbierten Molekeln geteilt durch die Zahl der Molekeln, die für die erste Schicht nötig sind.

E_1 = Adsorptionsenergie der ersten Schicht

E_L = Kondensationsenergie des Adsorptivs

Die Gleichung zeigt multimolekulare Adsorption und andere Eigenschaften in qualitativer Übereinstimmung mit den Experimenten.

Wenn man anstelle der Anzahl der adsorbierten Molekeln das adsorbierte Volumen v und anstelle der Anzahl der Plätze in der ersten Schicht das Volumen v_m einer unimolekularen Schicht einführt, lässt sich die Gleichung etwas umformen.

$$(Gl. 2) \quad v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)(1 + (c - 1)p/p_0)}$$

oder in der Form, die der graphischen Darstellung besser angepasst ist:

$$(Gl. 3) \quad \frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}$$

Die graphische Darstellung der Adsorptionsdaten nach Gl. 3 mit Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ist gewöhnlich linear im Gebiet: $0.05 < p/p_0 < 0.35$. Diese lineare Beziehung zwischen $p/v(p_0 - p)$ und p/p_0 dient dazu, den Ordinatenabschnitt $a = 1/v_m c$ und die Steigung $b = c - 1/v_m c$ zu bestimmen. Der Wert von $v_m = 1/a + b$ ist die zur vollständigen unimolekularen Bedeckung benötigte Menge Adsorptiv. Multipliziert man sie mit dem Oberflächenbedarf eines cm^3 Stickstoffes unter Normalbedingungen, so erhält man den Teil der Oberfläche, der der Stickstoffadsorption zugänglich ist; in dieser Arbeit stets auf die Masseneinheit bezogen und mit $S [\text{m}^2/\text{g}]$ bezeichnet.

Der Oberflächenbedarf einer Molekel lässt sich unter der Voraussetzung, dass das Adsorptiv dem Zustand einer flüssigen Phase am nächsten kommt, nach der Formel (Lit. 32) berechnen:

$$(Gl. 4) \quad \sigma = 4 \cdot 0.866 \left(\frac{M}{4 \sqrt{2} \cdot N_a \cdot \delta_{fl}} \right)^{2/3}$$

M = Molekulargewicht
 N_a = Avogadrosche Zahl
 δ_{fl} = Dichte des verflüssigten Adsorptivs

Für Stickstoff ergibt sich ein Flächenbedarf von $16.2 \text{ \AA}^2$ pro Molekül (Lit. 35).

b) Modifikation des BET-Modells.

Eine allgemeine Theorie der Adsorption muss der Heterogenität der Oberfläche in Bezug auf die Absorptionsenergie Rechnung tragen. MacMillan (Lit. 38) u. WALKER u. ZETTEMAYER (Lit. 39) haben die Annahme der lokalisierten Adsorption beibehalten (ohne Wechselwirkung in der ersten Schicht), aber die Heterogenität der Oberfläche berücksichtigt. Dies ist zweifellos ein Schritt in der richtigen Richtung, wie es die experimentellen Adsorptionswärmen und das Unvermögen der BET-Gleichung, die experimentellen Isothermen unterhalb $x = 0.05$ zu beschreiben, nahe legen.

Vielleicht der bemerkenswerteste Fehler des BET-Modells ist die Vernachlässigung der horizontalen Wechselwirkung in allen Schichten, HILL (Lit. 40) hat Wechselwirkungen in allen Schichten in Betracht gezogen und für eine einfache kubische Anordnung der möglichen Plätze numerische Näherungen durchgeführt. Das Modell stellt aber immer noch eine starke Vereinfachung dar; jede „flüssige“ Molekel hat sechs Nachbarn, eine gewisse Verbesserung gegenüber dem BET-Modell. Eine vollständige Berechnung wurde nicht durchgeführt,

jede Annäherung des BET-Modells an die Wirklichkeit vergrössert sehr stark den mathematischen Aufwand zur exakten Berechnung. Die erhaltenen Ergebnisse verbessern die BET-Theorie in der gewünschten Richtung, eine Erniedrigung der adsorbierten Menge, über die unimolekulare Schicht hinausgehend, für einen gegebenen Druck p/p_0 .

Den Effekt der Oberflächenspannung der adsorbierten Phase haben MacMILLAN u. TELLER (Lit. 41) in ihrer Isotherme berücksichtigt, indem sie die Oberflächenenergie der adsorbierten Phase in die Zustandfunktion hineinnahmen. Der Vergleich mit den Experimenten zeigt, dass der Oberflächenspannungseffekt allein die BET-Gleichung überkorrigiert.

BARRER, MECKENZIE u. MacLEOD (Lit. 42) nahmen an, dass die Tendenz der Moleküle in den höheren Lagen zu verdampfen grösser ist als in der gewöhnlichen BET-Theorie; sie führten eine modifizierte BET-Gleichung mit drei Konstanten ein; diese modifizierte Isotherme beschreibt die experimentelle in einem weiteren Druckbereich.

Um eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen, wurden noch zahlreiche Abänderungen der BET-Gleichung vorgeschlagen. Durch Einführung von empirischen Konstanten wurde die theoretische Gleichung der experimentellen Kurve angepasst, es wurde kein neues Modell diskutiert.

COOK u. Mitarbeiter (Lit. 43) haben eine Gleichung aufgestellt, die eine Übereinstimmung mit experimentellen Daten bei Isothermen des Typs II in dem Intervall relativer Drücke zwischen 0.05 und 1 herstellt. Auf Grund von empirischen Überlegungen wird die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv sowie zwischen dem Adsorptiv unter sich (Abstossung) berücksichtigt. Die Gleichungen sind jedoch ziemlich kompliziert; die Ausdehnung der Übereinstimmung geht auf Kosten der Einfachheit.

Eine ausführliche Besprechung der Modifikationen der BET-Gleichung findet man in dem Artikel von NASINI u. SAINI: Adsorption und Allgemeines über mono- und mehrmolekulare Schichten (Lit. 44).

Vor allem nach den Arbeiten von HARKINS u. JURA (Lit. 45) erscheint es klar, dass die Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Gleichung glücklicherweise nicht sehr empfindlich gegenüber den Vereinfachungen des BET-Modells ist, worauf auch HALSEY (Lit. 46) hingewiesen hat, und dass die BET-Oberflächen mit Stickstoff als Adsorptiv die besten sind, die gegenwärtig erhalten werden (Lit. 47). Somit dient die BET-Gleichung, obgleich sie unter Annahmen abgeleitet wurde, die zum Teil ernsthaft in Frage gestellt sind, als nützliche und zuverlässige Methode zur Auswertung von Adsorptionsmessungen, um ein v_m zu erhalten, das für einen befriedigenden Wert der Oberflächengrösse verwendet werden kann.

IV. Experimenteller Teil

1) Beschreibung der Apparatur.

Das Prinzip einer Apparatur zur Messung der Volumina adsorbierter Gase ist in mehreren Arbeiten veröffentlicht worden (Lit. 48). Ausführlich wurden derartige Apparaturen in den Arbeiten von H. E. RIES jr. und seinen Mitarbeitern (Lit. 49), ferner von FRANKENBURG (Lit. 50) besprochen.

Entsprechend der Abb. 2 (umstehend) soll kurz die Messanordnung beschrieben werden:

Das Pumpenaggregat bestand aus einer Ölpumpe und einer dreistufigen kombinierten Hg-Dampfstrahl- u. Hg-Diffusionspumpe. Die Pumpen waren über eine Tiefkühlfalle mit der übrigen Apparatur verbunden und erreichten ein Endvakuum von etwa $0.2 \cdot 10^{-6}$ Torr; für diese Vakuummessung diente das Manometer M_1 .

Der Gasdruck in der Adsorptionsanordnung wurde am U-Rohr-Manometer M_2 mit Spiegelskala abgelesen.

Die Kugelbürette B bestand aus sechs durch ein enges Rohr miteinander verbundenen Glaskugeln, die zum Schutz vor Temperaturschwankungen von einem Glasmantel umgeben waren. Das Hg-Niveau in der Bürette konnte durch Aussenluftdruck oder Vorvakuum im Hg-Niveaugefäß N auf die gewünschte Höhe gebracht werden. Das Rücken des Hg-Absperrhahnes H_{16} war mit zwei parallelen Rillen versehen, um das Hahnfett vom Hg fernzuhalten.

Oberhalb des Schliffes S_1 war im Rohr eine Goldfolie F eingebracht, um das Eindringen von Hg-Dämpfen in das Adsorptionsgefäß A zu verhindern.

Wegen der Anwendung höherer Temperaturen wurde ein Adsorptionsgefäß aus Quarz benutzt. Der Schliff S_2 (Quarz: Glas) wurde mit Luft gekühlt. An der Innenseite eines Metallringes befanden sich kleine Düsen, durch die mittels einer kleinen Pumpe die Luft gepresst wurde. Diese Luftkühlung reicht bis zu Ofentemperaturen von 1000° aus. Zum Sintern der Substanzen wurde ein elektrischer Ofen über A geschoben.

Alle Rohrleitungen zwischen den Hähnen H_7 , H_5 , H_9 und H_{12} waren mit Asbestschnur umwickelt, um kurzzeitige Temperaturschwankungen unwirksam zu machen.

Stickstoffreinigungsanlage und -aufbewahrung.

Der Stickstoff wurde einer N_2 -Bombe (Linde) entnommen und durch einen Blasenähler (zur Kontrolle des N_2 -Stromes aus der Bombe) und durch einen Manostat (zur Vermeidung von Überdrucken) geleitet. Als Sperrflüssigkeit wurde Paraffinöl verwendet. Dann kamen ein Tonerde-Gel-Trockenturm und ein Aktivkohle-Turm (zur Beseitigung von organischen Verunreinigungen). In dem folgenden Kupferturm nach MEYER-RONGE (Lit. 51) wurde der Stickstoff von dem noch enthaltenen Sauerstoff bei $200^\circ C$ befreit. Es folgte eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 , um eventuelle Spuren von NH_3 und H_2O (aus dem Kupferturm) zu beseitigen, ein Tonerde-Gel-Trockenturm und eine Tiefkühlfalle mit flüssigem Stickstoff zur Resttrocknung.

Der gereinigte Stickstoff gelangte aus der Tiefkühlfalle über eine Glasrohrleitung mit H_6 (zur Regulierung des Gasstromes) in die Vorratskolben K_1 und K_2 . Diese Kolben fassten je 7.5 Liter und waren einzeln abzusperrern. Der Gasdruck in dem benutzten Kolben konnte an dem U-Rohr-Manometer M_3 abgelesen werden.

2) Eichung der Apparatur.

Für die Berechnung der adsorbierten Menge musste das tote Volumen, d. h. das Volumen der Rohrleitungen, der Kugelbürette und des Adsorptionsgefäßes A genau bekannt sein.

Eichung der Kugelbürette.

Die einzelnen, durch geätzte Markierungen getrennten Kugeln wurden wiederholt mit Quecksilber gefüllt und ausgewogen. Die entsprechende Berechnung der einzelnen Volumina lieferte folgende Resultate:

Kugel 1:	$10.31 \pm 0.02 \text{ cm}^3$
Kugel 2:	$9.80 \pm 0.02 \text{ cm}^3$
Kugel 3:	$9.74 \pm 0.02 \text{ cm}^3$
Kugel 4:	$18.24 \pm 0.02 \text{ cm}^3$
Kugel 5:	$48.19 \pm 0.02 \text{ cm}^3$
Kugel 6:	$110.13 \pm 0.02 \text{ cm}^3$

Gesamtvolumen der Kugelbürette zwischen unterster und oberster Marke:

$$V_B = 206.41 \pm 0.04 \text{ cm}^3$$

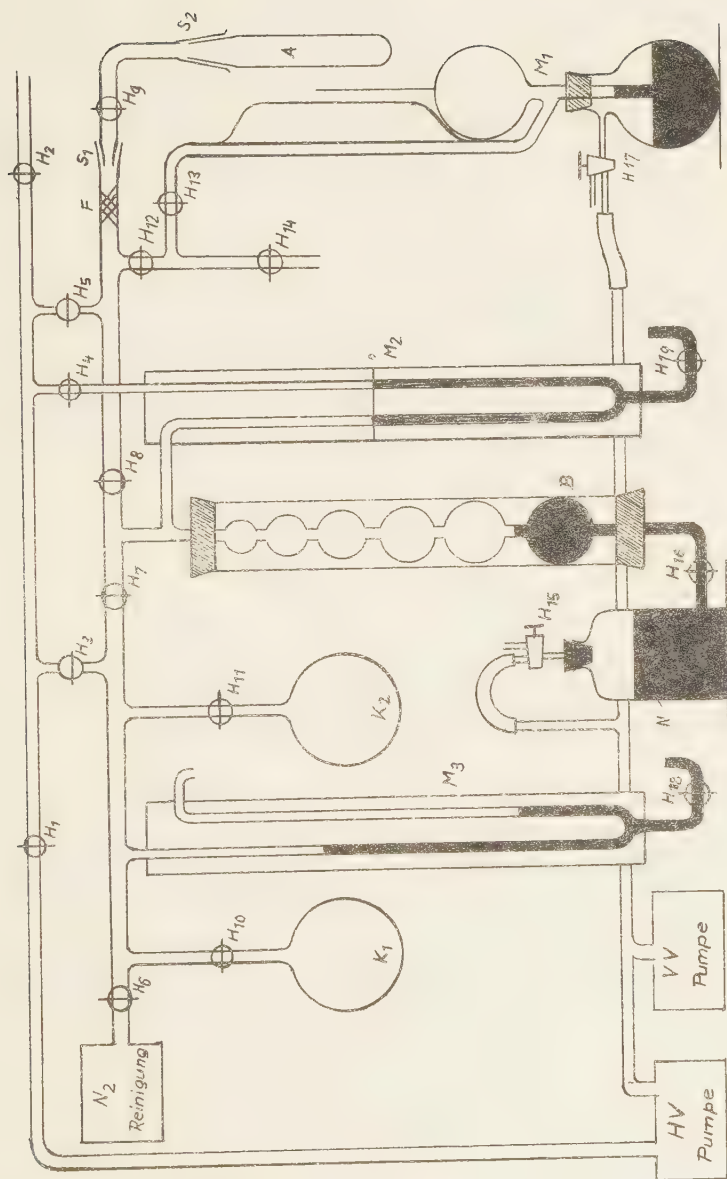


Abb. 2 Skizze der Apparatur

Eichung des Ausgangsvolumens.

Das Ausgangsvolumen V_1 ist durch folgende Begrenzungen definiert:
 H_7 , H_8 , oberste Bürettenmarke und Nullmarke O des Manometers M_2 .

Bei einer Druckänderung verschieben sich die Hg-Menisken im Manometer. Das Manometer-Volumen zwischen Marke 0 und dem jeweiligen Hg-Meniskus ΔV , muss bei der Rechnung berücksichtigt werden. Zur Ermittlung des Rohrquerschnittes wurde das Rohr mit Hg gefüllt und stückweise bis zu bestimmten Höhenmarken abgelassen. Aus den so erhaltenen Einzelmengen Hg ergaben sich die zugehörigen Volumina; die halbiert und durch die jeweiligen Höhendifferenzen dividiert, zum Rohrquerschnitt q führten.

$$q = 0.708 \pm 0.006 \text{ cm}^2$$

Das Ausgangsvolumen V_1 wurde auf folgende Weise bestimmt:
 Die Bürette wurde bis zur obersten Marke mit Hg gefüllt und bei geschlossenem H_8 Stickstoff aus dem Kolben K eingelassen. Der Druck war am Manometer M_2 abzulesen. Bei geschlossenem H_7 und H_8 wurde das Hg von Marke zu Marke abgelassen und wieder hochgedrückt und jedesmal der sich einstellende Druck abgelesen. Dieses wiederholt angewandte Verfahren ergab reproduzierbare Ergebnisse.

V_1 wurde nach folgender Formel ausgerechnet:

$$V_1 = \frac{P_1 (V_B^1 + \Delta V_1) - P_2 (V_B^2 + \Delta V_2)}{P_1 - P_2}$$

Ergebnis: $V_1 = 36.9 \text{ cm}^3$, mit $\pm 0.4 \text{ cm}^3$ als durchschnittlichen Fehler und $\pm 0.1 \text{ cm}^3$ als Fehler des Mittelwertes bei 10 Messungen.

Eichung des Endvolumens.

Das Endvolumen ist durch folgende Begrenzungen definiert:
 H_5 , H_7 , H_{12} , oberste Bürettenmarke und Nullmarke O des Manometers M_2 .
 Es befindet sich lediglich die Goldfolie F im Adsorptionsgefäß A.

In das Anfangsvolumen V_1 wurde bis zum Druck p_1 Gas aus K eingelassen. Nach Öffnen von H_5 dehnte sich das Gas auf das Volumen V_2 mit dem Druck p_2 aus.
 V_2 liess sich dann nach der Formel berechnen:

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} (V_1 + \Delta V_1) - V_2$$

Nachdem sich das Gas auf das Endvolumen V_2 ausgedehnt hatte, wurde das Hg in der Kugelbürette von der obersten Marke auf die unterste heruntergezogen. Es stellte sich ein Druck p_3 ein. Die Formel für die Berechnung von V_2 nach dieser Methode:

$$V_2 = \frac{p_3 (V_B + \Delta V_B) - p_2 \Delta V_2}{p_2 - p_3}$$

Die nach den beiden Verfahren gemessenen V_2 -Werte stimmen in den Fehlergrenzen überein.

Ergebnis: $V_2 = 183.1 \text{ cm}^3$, mit $\pm 0.3 \text{ cm}^3$ als durchschnittlichen Fehler der Einzelmessungen und $\pm 0.1 \text{ cm}^3$ als Fehler des Mittelwertes bei 10 Messungen.

Bestimmung des auf -195.8°C gekühlten Volumens des Adsorptionsgefäßes A.

Die Adsorptionsisothermen wurden bei -195.8°C mit Stickstoff als Adsorptiv aufgenommen. Zu diesem Zwecke wurde A teilweise in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff getaucht. Das aus V_1 in V_2 gelangende Gas kühlte sich in A ab, und es entstand eine Druckerniedrigung, die in die spätere Rechnung eingeht. Es war also festzustellen, welches Volumen V_a von A als auf -195.8°C abgekühlt zu gelten hatte.

In das Volumen V_2 wurde Gas eingelassen und der Druck p_1 abgelesen. Nachdem A in flüssigen Stickstoff eingetaucht worden war, wurde der Druck p_2 abgelesen. Während der Messung musste der Spiegel des flüssigen Stickstoffes auf gleicher Höhe gehalten werden, was durch gewissenhaftes Nachfüllen bis zu einer Markierung zu erreichen war.

Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung:

$$V_a = \frac{T_N}{T_R - T_N} \left(\frac{p_1}{p_2} (V_2 + \Delta_1 V_2) - (V_2 + \Delta_2 V_2) \right)$$

Ergebnis: $V_a = 56.6 \pm 0.2 \text{ cm}^3$ bei $t_R = 20 - 22^\circ\text{C}$.

Bei dieser Art der Berechnung von V_a ist das Volumen des Übergangsgebietes von T_R nach T_N bereits berücksichtigt. Dabei bedeutet: T_N Temperatur des flüssigen N_2 , 77.4°K , T_R Zimmertemperatur in $^\circ\text{K}$.

3) Vorbehandlung des Adsorbens.

Die Proben wurden lose in ein kleines Quarzgefäß eingewogen und dieses in das Adsorptionsgefäß eingeführt. Dieses Verfahren hatte den Zweck, dass die

Substanzen, die bei den höheren Temperaturen eventuell auch mit dem SiO_2 reagieren, mit dem des kleineren Gefäßes reagieren und das Adsorptionsgefäß geschont wird.

Die Entgasung des Adsorbens erfolgte bei Zimmertemperatur, möglicherweise bei den nicht vorerhitzten Proben nicht vollständig, aber Ausheizen hätte das Adsorbens verändert.

Der Grad der Entgasung wurde wie folgt festgesetzt:

Nach Erreichen eines Druckes von mindestens $5 \cdot 10^{-6}$ Torr (bei den getemperten Proben meist $0,8 \cdot 10^{-6}$ Torr) durfte der Druck nach Abstellen der Pumpe nicht mehr ansteigen.

4) Aufnahme der Adsorptionsisotherme.

Nach dem Entgasen wurde das Gefäß A abgekühlt und bis zu der bestimmten Marke in ein Dewar mit flüssigem Stickstoff eingetaucht. Aus K wurde Stickstoff in das Ausgangsvolumen V_1 gegeben und der Druck p_a am Manometer M_2 abgelesen. Nach Öffnen von H_8 stellt sich nach einiger Zeit (beim ersten Adsorptionsstoß etwa 30 Minuten, später 15 bis 20 Minuten) der Druck p ein. Dann wurde H_6 wieder geschlossen, erneut Gas in V_1 eingelassen, das neue p in V_2 gemessen, usw.

Dieses Verfahren konnte bis zu genügend hohen Gleichgewichtsdrücken p angewandt werden.

Während der gesamten Messreihe war darauf zu achten, dass die Zimmertemperatur konstant blieb. Diese Konstanthaltung war nur begrenzt durchführbar, jedoch schwankte die Zimmertemperatur nie um mehr als um $\pm 1,5^\circ$, also um $\pm 0,5\%$.

5) Auswertung der Messgrößen.

Der nach dem Öffnen von H_8 beobachtete Druckabfall von p_a auf p hatte drei Ursachen:

Ausdehnung des Gases von $V_1 + V_B$ auf $V_2 + V_B + V_W$

Abkühlung des Gases in V_a

Adsorption des Gases an der Probe.

V_W wahres Volumen (Gerüstvolumen) des eingefüllten Adsorbens in cm^3 .

Vor dem Öffnen von H_8 verteilte sich die Gesamtmenge des Gases wie folgt:

1. Die sich auf T_R befindende Gasmenge in $V_1 + V_B$.
2. Die sich auf T_R befindende Restgasmenge vom vorangegangenen Adsorptionsstoss in $V_2 - V_1 - V_a$.
3. Die sich auf T_N befindende Restgasmenge vom vorangegangenen Adsorptionsstoss in $V_a - V_w$.

Nach Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes setzte sich die gleiche Gesamtmenge Gas folgendermassen zusammen:

4. Die sich auf T_R befindende Gasmenge in $V_2 + V_B - V_a$.
5. Die sich auf T_N befindende Gasmenge in $V_a - V_w$.
6. Die zusätzlich adsorbierte Gasmenge μ .

Aus dieser Überlegung ergibt sich die schematische Gleichung:

$$1. + 2. + 3. = 4. + 5. + 6.$$

oder in den eigentlichen Ausdrücken:

$$\frac{P_a(V_1 + V_B + \Delta V_1)}{RT_R} + \frac{P^*(V_2 - V_a - V_1)}{RT_R} + \frac{P'(V_a - V_w)}{RT_N} =$$

$$\frac{P(V_2 + V_B - V_a + \Delta V_2)}{RT_R} + \frac{P(V_a - V_w)}{RT_N} + \mu.$$

Das Volumen des zusätzlich adsorbierten Gases in cm^3/g unter Normalbedingungen war demnach:

$$\varphi = \frac{273.2}{760 \cdot G} \left(\frac{P_a(V_1 + V_B + \Delta V_1) + P^*(V_2 - V_a - V_1) - P(V_2 + V_B - V_a + \Delta V_2)}{T_R} - \frac{(P - P')(V_a - V_w)}{T_N} \right)$$

Schliesslich ergab sich für das gesamte, beim Druck p adsorbierte Gasvolumen: $v = \varphi + v'$. Wobei v' das beim Druck p' adsorbierte Gasvolumen bedeutet (des vorhergehenden Adsorptionsstosses).

Aus der letzten Gleichung geht hervor, dass zum neu adsorbierten Volumen noch jeweils das bereits adsorbierte Volumen hinzugezählt werden musste. Das bedeutet aber, dass ein anfangs gemachter Fehler durch alle weiteren Resultate mitlief. Um diesem Mangel abzuweichen, schlug v. ANTROPOFF (Lit. 52)

einen zweiten Weg für die Aufnahme der Adsorptionsisotherme vor: Jeder Messpunkt (p , v) wurde unabhängig von den anderen ermittelt, indem nach jedem Adsorptionsstoss der Adsorbent im Hochvakuum ausgeheizt wurde. Dieses Verfahren hat nur den grossen Nachteil, dass es wesentlich zeitraubender ist. Es erschien einfacher, die Messreihe nach der ersten Methode nach Entgasung zu wiederholen. Eine mangelhafte Reproduzierbarkeit liess dann auf Rechenfehler, Ablesefehler oder dergleichen oder auf Veränderungen des Adsorbens schliessen.

Die aus den Versuchen resultierenden Wertepaare p , v wurden umgerechnet in die Variablen für Gl. 3; aus dem Diagramm $p/v(p_0 - p)$ gegen p/p_0 wurde dann v_m bestimmt.

6) Fehlerbetrachtung.

Die in Gl. 4 enthaltenen Grossen waren mit folgenden, apparativ bedingten Fehlern behaftet:

G	: ± 0.02 g
P, P', P_a	: ± 0.1 Torr
T_R	: $\pm 2^\circ K$
V_1, V_2, V_a	: ± 0.1 cm ³
V_B	: ± 0.04 cm ³
V_W	: ± 0.01 cm ³

Diese Fehler waren teils statistischer (Ablesegenauigkeit, Schwankungen der Zimmertemperatur), teils systematischer Natur, diese lagen aber an der Grenze der noch sinnvollen Messgenauigkeit. Andere systematische Fehler (wie Undichtwerden des Anfang- oder Endvolumens u. dgl.) machten sich entweder sofort bei der Messung (z. B.: kein konstanter Gleichgewichtsdruck p) oder bei der Ausrechnung (keine Möglichkeit, die Messpunkte durch eine Gerade zu verbinden) bemerkbar. Diese Messungen wurden wiederholt.

Mit den obigen Angaben wurde in speziellen Fällen der Fehler der v -Werte ermittelt; nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ergab sich ein prozentualer mittlerer Fehler von 5 bis 10%, und zwar stieg er etwas mit zunehmenden v -Werten. Das kam daher, dass φ mit wachsendem p abnahm und schliesslich konstant war (nach Vollendung der ersten Schicht), während der absolute Fehler der φ -Werte etwa konstant blieb, was ein Ansteigen des prozentualen Fehlers bedeutet. Da $v = \varphi + v'$ ist, wächst auch der prozentuale Fehler des v -Wertes.

In seinem Buch „The Adsorption of Gases and Vapors“ kennzeichnet BRUNAUER die Fehlergrenzen einer BET-Messung:

Die spezifische Oberfläche aus der N_2 -Adsorption gibt die absolute Oberfläche mit einem Fehler von maximal 20% wieder. Das Verhältnis der spezifischen Oberflächen zueinander ist mit einem Fehler von weniger als 10% behaftet.

V. Messergebnisse

Das in dieser Arbeit angewandte Verfahren liefert die Oberflächen nach verschieden hoher Vorerhitzung. Die Zahlen hinter der Substanzbezeichnung z. B. WO_3 -685 geben die maximale Temperatur an, der das Präparat ausgesetzt war.

1) Die Veränderung der Oberflächengrösse der Komponenten.

Um feststellen zu können, ob die Oberfläche der jeweiligen Gemische etwa nur additiv aus denen der einzelnen Komponenten hervorgegangen oder eine Veränderung aufgetreten war, wurde jede Komponente allein dem gleichen Verfahren unterworfen, wie nachher die Gemische.

Die Substanz wurde lose in das Quarzgefäß eingefüllt, abgewogen, in das Adsorptionsgefäß A eingeführt und dann folgendes Verfahren durchgeführt:

1. Entgasen bei Zimmertemperatur
2. Aufnahme der Adsorptionsisotherme
3. Abpumpen des adsorbierten Stickstoffes bei Zimmertemperatur bis etwa 10^{-2} Torr
4. Sintern der Substanz bei der jeweils angegebenen Temperatur über eine Zeit von 15 Stunden, abschliesslich der Anheiz- und Abkühlzeit.

Nach dem Abkühlen der Substanz wurde der Vorgang 1. bis 4. mit erhöhter Sinterungstemperatur (t_S °C) wiederholt. Hierbei war ein Öffnen der Apparatur nicht nötig, so dass keine Fremdgase an die Substanz gelangen konnten.

Die Temperaturen wurden mit einem Ni-Chromnickel-Thermoelement gemessen.

Wolframoxyd.

Das Präparat bestand aus unverändertem WO_3 puriss. der Fa. Merck.

Dichte: 7.16 g/cm^3 lt. Int. Crit. Tables.

Einwaage: 2.42 g Tabelle 1 gibt die Messwerte an.

Tabelle 1

P	φ	v	(P ₀ -P)	P/P ₀ ·10 ²	P/v(P ₀ -P)	Zeichen in Abb. 3
WO ₃ -20						
10.7	4.71	4.71	749.3	1.4	0.0023	+
37.0	0.75	5.46	713.0	6.2	0.0121	
90.7	0.55	6.01	669.3	11.9	0.0226	
126.9	0.50	6.51	633.1	16.7	0.0308	
WO ₃ -195						
23.5	5.31	5.31	736.5	3.1	0.0060	x
65.4	0.61	5.92	694.6	8.6	0.0159	
91.8	0.25	6.17	668.2	12.1	0.0223	
125.8	0.35	6.52	634.2	16.8	0.0304	
WO ₃ -350						
29.2	4.82	4.82	730.8	3.8	0.0083	o
75.8	0.55	5.37	684.2	10.0	0.0207	
104.7	0.28	5.65	655.3	13.8	0.0283	
134.4	0.28	5.93	625.6	17.7	0.0362	
WO ₃ -500						
20.4	2.19	2.19	739.6	2.7	0.0126	x
50.6	0.19	2.38	709.4	6.6	0.0299	
91.2	0.14	2.52	668.8	12.0	0.0542	
163.8	0.28	2.80	596.2	21.5	0.0981	
WO ₃ -685						
43.0	0.27	0.97	717.0	5.7	0.0632	◇
74.5	0.07	1.04	685.5	9.8	0.1049	
116.0	0.04	1.08	644.0	15.3	0.1677	
166.3	0.10	1.18	593.7	21.9	0.2381	
WO ₃ -940						
21.6	0.42	0.42	738.4	2.8	0.0687	▽
52.6	0.01	0.43	707.4	6.9	0.1717	
89.8	0.01	0.44	670.2	11.8	0.309	
121.4	0.03	0.47	638.6	15.9	0.406	

Aus diesen Werten p und v wurde entsprechend der Gl. 3 die Variablen für das Diagramm $p/v(p_0 - p)$ gegen p/p_0 ausgerechnet und aus dem Diagramm v_m bestimmt.

Die Abb. 3 zeigt die graphische Darstellung dieser Werte, die Punkte lassen sich recht gut durch Gerade verbinden. Aus dem Diagramm wurden Ordinatenabschnitt a und die Steigung b entnommen, mit diesen Werten v_m und S ausgerechnet (Tab. 2).

Tabelle 2

	a	b	$a+b$	v_m	$S[m^2/g]$	$t_s[^\circ C]$
+	0.0006	0.184	0.1846	5.43	23.7	20
$\times$	0.0005	0.181	0.1815	5.53	24.1	195
$\circ$	0.0006	0.199	0.1996	5.02	21.8	350
$\times$	0.001	0.452	0.453	2.21	9.6	500
$\diamond$	0.002	1.072	1.074	0.932	4.1	685
∇	0.001	2.56	2.561	0.391	1.7	940

In der Abb. 4 ist die Änderung der S -Werte in Abhängigkeit von der Sinterungstemperatur dargestellt.

Molybdänoxid.

Das Präparat bestand aus dem handelsüblichen MoO_3 purissimum der Fa. Merck.

Dichte: 4.50 g/cm^3 lt. Int. Crit. Tables.

Da MoO_3 bei $795^\circ C$ schmilzt, konnte die Oberfläche nur bis 650° gemessen werden; die Substanz war bereits zu einem Klumpen zusammengesintert, der Wert stellt nur eine Abschätzung der Oberfläche nach oben dar. Oberhalb des Ofens hatten sich etwas blauer Belag und farblose Flitter gebildet, denn MoO_3 beginnt bei 610° zu sublimieren.

Die Auswertung der Adsorptionsisotherme nach dem gleichen Schema wie bei WO_3 ergab folgende Oberflächen in Abhängigkeit von der Sinterungstemperatur; (Abb. 5), (Tab. 3).

Abb. 3 BET-Diagramme für WO_3

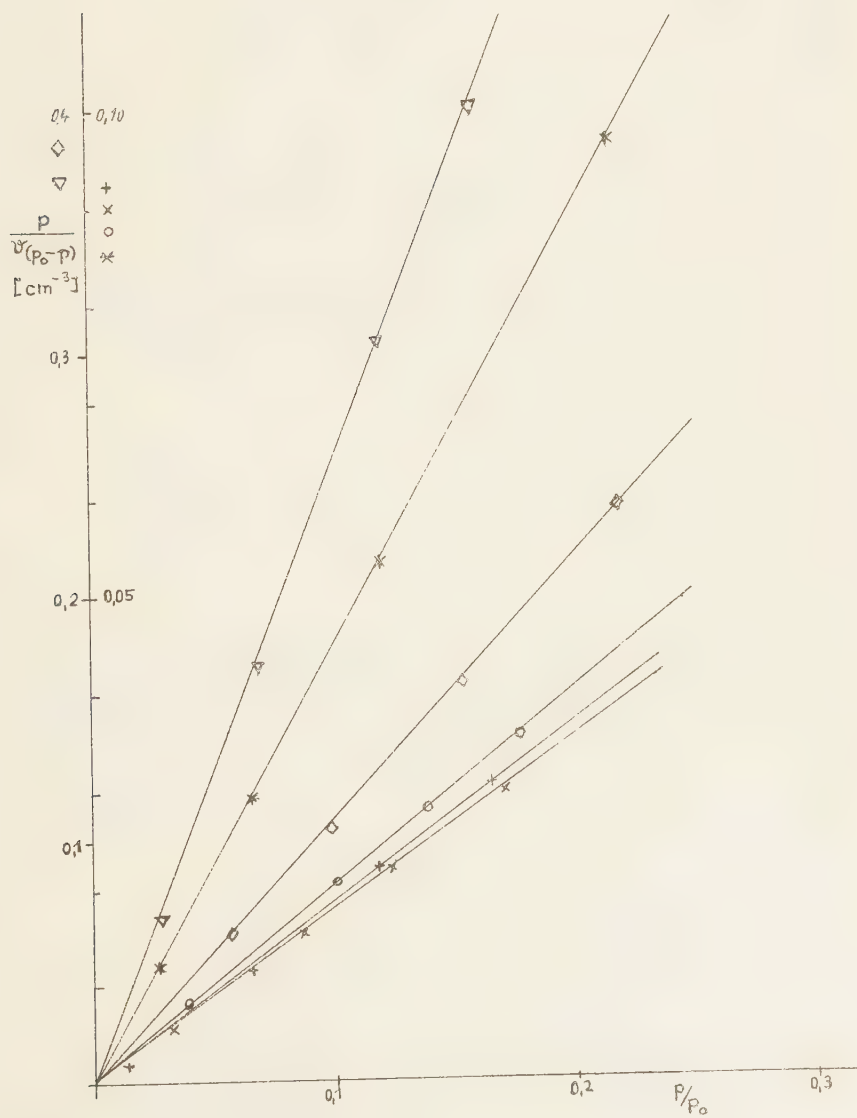


Tabelle 3

Probe 1:	t_S °C	S m ² /g	Probe 2:	t_S °C	S m ² /g
Einwaage 4.63 g	20	0.52	4.57 g	20	0.51
	360	0.74		185	0.72
	480	0.52		310	0.76
	650	0.01		460	0.61
				655	0.01

Nickeloxyd.

Das Präparat wurde von Riedel-de Haen bezogen und unverändert verwendet.

Dichte: 7.45 g/cm³ lt. Int. Crit. Tables.

Einwaage: 3.75 g

Die Abhängigkeit der Oberfläche von der Sinterungstemperatur ergab folgende Werte, sie sind in Abb. 4 dargestellt (Tab. 4).

Tabelle 4

t_S °C	20	185	330	460	665	940
S m ² /g	1.84	1.96	1.90	1.69	1.47	1.10

Bariumoxyd.

Dieses Präparat wurde von Frh. Ehrenstorfer zur Durchführung ihrer Diplomarbeit aus Ba(NO₃)₂ durch Zersetzen bei 1000°C hergestellt (Lit. 53) und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Substanz wurde im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt (Tab. 5).

Dichte: 5.72 g/cm³ lt. Int. Crit. Tables.

Einwaage: 6.73 g

Tabelle 5

t_S °C	20	175	300	400
S m ² /g	0.85	0.75	0.23	0.09

Die Probe BaO-400 war schon so stark zusammengesintert, dass sie nur durch Auflösen aus dem Quarzgefäß heraus gebracht werden konnte.

Die Abhängigkeit der Oberfläche von der Sinterungstemperatur zeigt die Abb. 5.

Kupfer-(I)-chlorid.

Das Präparat wurde selbsthergestellt. Beim Erwärmen von Kupfer-(II)-chlorid p. a. : Fa. Merck, und metallischem Kupfer in konzentrierter Salzsäure entsteht die komplexe Saure $H(CuCl_2)$. Beim Verdünnen der Lösung zerfällt der unbeständige Komplex $(CuCl_2)^-$ so weit in die Einzelionen, dass das Lösungsprodukt des $CuCl$ überschritten wird. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von $CuCl$ (Lit. 54) (Tab. 6).

Dichte: 3.53 g/cm³ lt. Int. Crit. Tables.
Einwaage: 4.17 g

Tabelle 6

t_s °C	20	210	360
S m ² /g	0.49	0.26	0.01

Die Substanz war bei 360° schon stark zusammengebacken, der Schmelzpunkt liegt bei 432°C.

Bleichlorid.

Das verwendete $PbCl_2$ wurde durch Fällen mit HCl aus einer Bleiacetatlösung bei einem $p_H \approx 1$ hergestellt (Lit. 55). Es wurde Bleiacetat p. a. von Riedel-de Haen verwendet.

Dichte: 5.85 g/cm³ lt. Int. Crit. Tables.

Die Oberfläche war mit unserer Messanordnung nicht mehr messbar, sie ist mit Sicherheit kleiner als 0.01 m²/g. Ein käufliches Präparat verhielt sich ebenso. $PbCl_2$ hat einen Schmelzpunkt von 498°C und ist sicher beim Ausfallen gut kristallin.

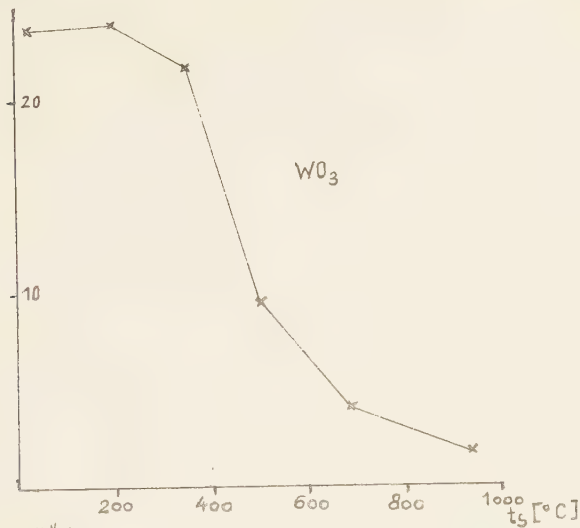
Diskussion der Abhängigkeit der Oberfläche von der Sinterungstemperatur.

Die Oxyde des Wolframs, Molybdäns und Nickels zeigen bei mässiger Erhitzung (200°) eine Zunahme der Oberfläche, die zum Teil auf eine Befreiung der Oberfläche von adsorbierten Gasen zurückzuführen, im wesentlichen aber durch eine Auflockerung des Kristallgefüges bedingt ist. Bei Steigerung der Sinterungstemperatur nimmt die Oberfläche zuerst langsam, dann — vor allem bei MoO_3 , aber auch bei WO_3 — rasch ab. Bariumoxyd und Kupfer-(I)-chlorid haben eine monoton abnehmende Oberfläche.

Die Abnahme der Oberfläche ist durch eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit der einzelnen Partikelchen durch Oberflächendiffusion, im wesent-

Abb. 4 Änderung der Oberfläche beim Sintern

Oberfläche
[m²/g]



Oberfläche
[m²/g]

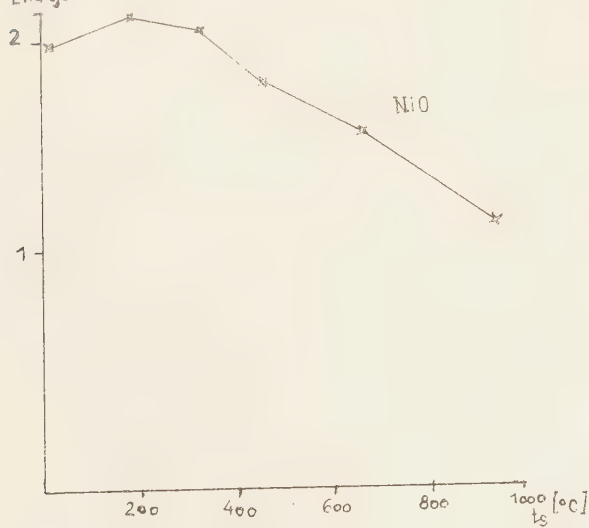
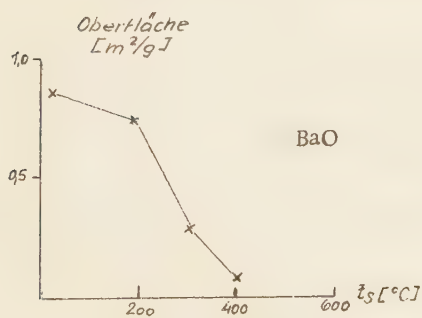
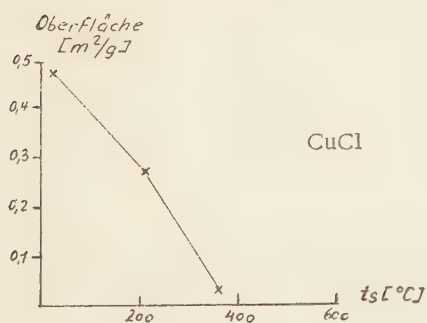
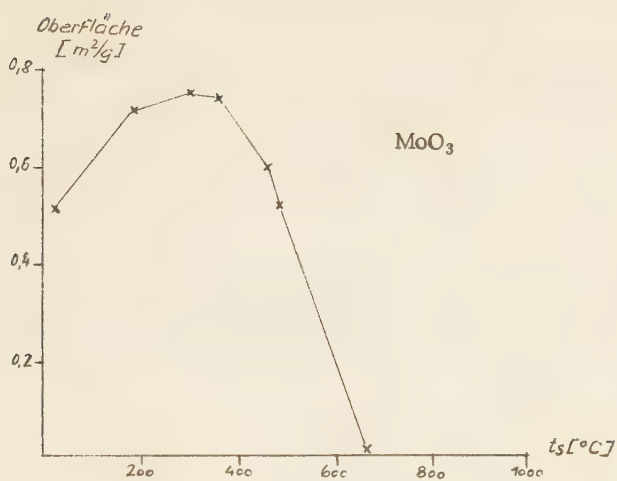


Abb. 5 Änderung der Oberfläche beim Sintern



lichen aber durch ein Zusammenbacken der einzelnen Partikelchen bedingt. Für beide Vorgänge hat man eine gewisse Gesetzmässigkeit in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt der betreffenden Substanz gefunden.

Die Temperatur des Zusammenbackens T_Z entspricht der Temperatur des merklichen Platzwechsels der Ionen (siehe Seite 3); man gibt sie am günstigsten als Bruchteil α der Schmelztemperatur ($^{\circ}\text{K}$) an:

Für Metalle gilt $\alpha = 0.33$, für Metalloxyde $\alpha = 0.52$ (Lit. 56), für Erdalkalioxyde schwankt α um den Wert 0.28 (Lit. 57) und für Salze gibt HÜTTIG ein α von 0.57 an (Lit. 58).

Innerhalb einer Stoffklasse sind noch grosse Abweichungen möglich, die angegebenen Werte von α stellen nur (grobe) Mittelwerte dar; dies kann aus den wenigen angeführten Beispielen erschen werden (Lit. 9). Die berechneten Werte wurden von TAMMAN mit $\alpha = 0.57$ aufgestellt (Tab. 7).

Tabelle 7

	F. P. $^{\circ}\text{C}$	T_Z : ber. $^{\circ}\text{C}$	gef. $^{\circ}\text{C}$
MoO_3	795	335	435 ± 10
WO_3	1473	722	308 ± 19
PbCl_2	498	166	155 ± 6
CuO	1148	537	566 ± 7
PbO	877	383	466 ± 6

Bei MoO_3 , PbO und CuO war die Hemmung des Rührers beim Zusammenbacken stark und plötzlich, bei WO_3 war die Hemmung schwach. Die Übereinstimmung ist bei MoO_3 wenig befriedigend, bei WO_3 liegt die gefundene Temperatur des Zusammenbackens im Vergleich zur berechneten viel zu tief. TAMMAN gibt dafür keine Erklärung.

Die Gitterbausteine an der Oberfläche eines Kristalliten sind weniger stark gebunden als die im Inneren, daher besteht für sie bei tieferer Temperatur die Möglichkeit, ihren Platz zu verlassen und entlang der Oberfläche zu diffundieren, somit auch die Grenzfläche eines fremden Kristalliten zu erreichen.

Bei Metalloxyden gibt man die Temperatur, bei der Oberflächendiffusion in einem merklichen Ausmass möglich ist, mit $T_Z' = 0.59$ $T_Z = 0.31$ T_F an (Lit. 59).

Die starke Abnahme der Oberfläche von WO_3 ab etwa 350° und von MoO_3 ab etwa 400° ist mit den experimentellen Daten für das Zusammenbacken dieser Substanzen in bester Übereinstimmung.

Für Nickeloxyd liegen keine experimentellen Daten vor. Es schmilzt bei 1990°C , die Temperatur der merklichen Gitterdiffusion berechnet sich zu 905°C . Nach dem kleinen Maximum nimmt die Oberfläche auch nur langsam mit der steigenden Temperatur ab.

Für Bariumoxyd ergibt sich: $T_Z = 0.28 (1923 + 273)^{\circ}\text{K} = 615^{\circ}\text{K}$ oder 342°C . Das Pulver sinterte etwas rascher zusammen als es diesem Wert entspricht; das mag folgenden Grund haben: Das Oxyd wurde durch Zersetzen des Nitrats gewonnen und, nachdem es im Exsikkator abgekühlt war, acht Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Das sehr feine Pulver hat die Eigenschaft, rascher zusammenzusintern.

Das Kupfer-(I)-chlorid sintert langsamer zusammen als es der Regel entspricht; denn mit einem Schmelzpunkt von 432°C berechnet sich die Temperatur des Zusammenbackens zu 130°C . Dieser Wert liegt offensichtlich zu tief; das dürfte zum Teil daran liegen, dass dieser Regel eine gewisse Ungenauigkeit anhaftet, aber auch daran, dass CuCl einen Übergang zur festeren Atombindung aufweist. Aus der Arbeit von Frl. Ehrenstorfer ergibt sich ein besserer Wert von 240°C (Lit. 53), was einem α von 0.7 entspricht.

Für Bleichlorid ergab sich in den Versuchen von TAMMAN eine gute Übereinstimmung des berechneten und des gemessenen Wertes.

Zu den Mischungen wurden auch noch ZnO und MgO gebraucht. Die p. a. - Substanzen wurden von Riedel-de Haen bzw. Merck bezogen. Ihre Oberflächen in der Abhängigkeit von der Sinterungstemperatur wurden schon in einer früheren Arbeit behandelt (Lit. 60), doch soll hier noch ihre Grösse angeführt werden, da sie zum Vergleich benötigt werden (Tab. 8).

Tabelle 8

$t_S^{\circ}\text{C}$	20	200	350	500	700	900
$S_{\text{Mg}} \text{ m}^2/\text{g}$	11.2	17.5	17.2	16.5	15.4	14.4
$S_{\text{ZnO}} \text{ m}^2/\text{g}$	3.44	3.75	3.16	2.70	2.29	2.22

Zusammenstellung der charakteristischen Temperaturen für die bei den Doppel-oxydreaktionen verwendeten Komponenten (Tab. 9).

Tabelle 9

	F. P. °C	$\alpha = 0.52$	$\alpha = 0.31$
MoO ₃	795	283	554
WO ₃	1473	635	269
ZnO	1975	897	416
NiO	1990	905	421
Cr ₂ O ₃	1990	905	421
Al ₂ O ₃	2046	932	435
MgO	2642	1243	620

Wegen der Abweichungen von MoO₃ und WO₃ von der Gesetzmässigkeit (siehe Seite 27) ist die Temperatur der einsetzenden Oberflächendiffusion bei MoO₃ etwas höher, bei WO₃ etwas tiefer als die berechnete. Zinkoxyd sublimiert bei $\sim 1800^\circ\text{C}$, der angegebene Schmelzpunkt wurde bei höherem Druck bestimmt.

2) Die Änderung der Oberflächengrösse bei doppelter Umsetzung im festen Zustand.

Durch die Kenntnis des thermodynamischen Potentials ist Richtung und Ausmass einer Reaktion thermodynamisch bestimmt, nicht aber die Geschwindigkeit ihres Ablaufes und die dazu nötige Temperatur. Für die Geschwindigkeit des Ablaufes einer Umsetzung mit festen Stoffen ist bei genügend rasch verlaufenden Phasengrenzreaktionen allein die Beweglichkeit der einen oder anderen Komponente und deren Konzentrations- bzw. chem. Potentialgefälle massgebend, sofern Ionentransporte in elektrischen Raumladungs-Randschichten im Bereich der Phasengrenzen zu vernachlässigen sind.

Im Institut wurden zur gleichen Zeit Untersuchungen über die Änderung der Reaktionstemperatur der Reaktionen: $\text{BaO} + 2 \text{CuCl}$ und $\text{BaO} + \text{PbCl}_2$ in Abhängigkeit von der Fehlordnung bei verschiedenen Zusätzen zu CuCl und PbCl₂ (Lit. 53 u. 62) durchgeführt; darum wurden diese Systeme gewählt.

Die entsprechenden Mengen der Komponenten wurden abgewogen und in einem gut verschlossenen Gefäss durch Schütteln (15 min.) gut vermischt. Ein Verreiben oder Mahlen wurde wegen des Vergleiches mit der Summe der Oberflächen der Komponenten unterlassen. Von der Mischung wurde die jeweils angegebene Menge abgewogen und dem gleichen Verfahren, wie es für die Komponenten auf Seite 22 beschrieben wurde, unterworfen; also die Oberfläche nach verschieden hoher Erhitzung gemessen. Die Erhitzungsdauer betrug jeweils 15 Stunden mit Ausnahme der folgenden Präparate:

BaO + 2 CuCl-230	3 Stunden
BaO + 2 CuCl-300	2 Stunden
BaO + PbCl ₂ -310	2 Stunden

Diese Ausnahmen wurden gemacht, um die Reaktion zu unterbrechen und somit Zwischenstufen (in bezug auf die Oberflächengrösse) zu erfassen.



Aus den gemessenen Werten p und v wurden die Variablen für das Diagramm $p/v(p_0 - p)$ gegen p/p_0 ausgerechnet (Gl. 3), aus dem Diagramm Achsenabschnitt und Steigung entnommen und damit v_m und S bestimmt (Tab. 10).

Einwaage: 5.37 g.

Tabelle 10

t_s °C	20	175	230	300	410
S m ² /g	0.66	0.63	0.79	0.68	0.01

Zum Vergleich wurde in die Abb. 6 die additive Oberfläche eingezeichnet. Diese Oberfläche pro Gramm Mischung ergab sich aus den Gewichtsanteilen der Komponenten bezogen auf 1 g Mischung und ihrer Oberfläche bei der betreffenden Temperatur (Tab. 11).

Tabelle 11

t_s °C	20	175	230	300	400
S _{add} m ² /g	0.64	0.51	0.37	0.19	0.01

Der Verlauf der beiden Kurven zeigt, dass die additive Oberfläche monoton abnimmt, die gemessene aber noch einer anfänglichen Abnahme bei 230° ein Maximum aufweist. Nach diesem Maximum nimmt die Oberfläche sehr rasch ab und war bei 500° unterhalb der Messbarkeit, die Probe war schon sehr stark zusammengebacken; CuCl hatte bereits seinen Schmelzpunkt erreicht. Das Endprodukt war leuchtend rot gefärbt (Cu₂O !).

Ob das relative Minimum der Oberfläche bei 175° einer Abdeckung durch eine Oberflächenreaktion zuzuschreiben ist, lässt sich allein aus unseren Messungen nicht entscheiden, weil auch die additive Oberfläche abnimmt. Doch liegt es nahe, diesen Effekt so zu deuten, da aus den Erhitzungskurven auf eine Oberflächenreaktion vor dem Einsetzen der Gesamtreaktion geschlossen werden kann.

„Der Hauptreaktion mit maximaler Wärmetönung ist eine Nebenreaktion mit einem kleinerem Maximum (in der Erhitzungskurve) vorgelagert“ (Lit. 53). Diese Nebenreaktion wird dann als Oberflächenreaktion gedeutet; dieses erste Maximum liegt bei etwa 190° .

Das Maximum der Oberfläche liegt in dem Temperaturgebiet, in dem die Reaktion nach anderen Messungen mit solcher Geschwindigkeit einsetzt, dass die erzeugte Wärme grosser wird als die, die nach aussen abgeführt werden kann. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches und damit zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, was wieder zu einer grösseren Wärmeerzeugung führt.

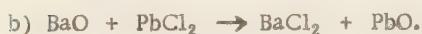
Die Reaktionstemperatur liegt nach den Untersuchungen von HEDVALL u. GUSTAVSON (Lit. 63) bei etwa 270° , nach EHRENSTORFER bei 241° . Aus der Umsetzungskurve (angesetzte Menge in % der ursprünglich vorhandenen Menge) ergibt sich eine „Knicktemperatur“ von $264-278^{\circ}$ (Lit. 63).

Die Reaktionstemperatur des BaO bei den Platzwechselreaktionen (Seite 2) beträgt: $335-390^{\circ}$, für den Beginn der Gitterdiffusion errechnet sich eine Temperatur von 342°C . Eine Diffusion des BaO ist also während der Reaktion unwahrscheinlich, der die Reaktion einleitende Schritt ist sie mit Sicherheit nicht.

Bei sehr reinem CuCl (Sublimation im Hochvakuum) fand man (Lit. 64) bei allen Temperaturen Ionenleitung; das weniger sorgfältig gereinigte CuCl, wie es durch Fällen aus HCl-Lösung erhalten wird (Halogenüberschuss) leitet bei Abwesenheit von Grenzflächen bis 170° metallisch. Bei 230° setzt ein steiler Anstieg des Ionenleitungsanteils ein, CuCl ist dann ein Kationenleiter. Die Chlorionen wandern unter der Wirkung eines elektrischen Feldes nicht. Experimentell konnte aber einwandfrei nachgewiesen werden (Lit. 53), dass bei der Umsetzung die Chlorionen die zweite bewegliche Ionensorte sind. Drei Tabletten der Ausgangsstoffe wurden einmal in der Reihenfolge BaO/CuCl/BaO, einmal CuCl/BaO/CuCl zusammengebracht und die Berührungsflächen durch sehr dünne Platindrähte markiert. Nach 9 Stunden Reaktionszeit bei 240° zeigte die CuCl-Tablette eine schwache Einschnürung und Risse, während sich auf dem BaO eine starke Wulstbildung (Kirkendalleffekt) und eine Schicht von rotem Cu_2O gebildet hatte. In dem durch die weggewanderten Cu^+ hervorgerufenen Potential- und Konzentrationsunterschied wandern die Cl^- -Ionen. Für eine Pulverreaktion darf man wohl den gleichen Mechanismus annehmen.

Allgemein ergab sich bei den Halogeniden keine so einfache Regelmässigkeit wie bei den Sulfaten oder Phosphaten (Lit. 61); bei diesen war die Reaktionstemperatur hauptsächlich von den zugesetzten Oxyden bestimmt. Ein Chlorid

kann dagegen bei einer Temperatur, die weit von der eines anderen Chlorids liegt, reagieren; es ist auch möglich, wie diese Versuche von HEDVALL zeigten, dass ein Halogenid bei derselben Temperatur mit verschiedenen Oxyden reagiert. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die Versuchsergebnisse von JANDER (Lit. 10) heranzieht. Eine der beiden Komponenten muss im Zustand der inneren Diffusion sein, aber die andere muss zumindest soweit aufgelockert sein, dass sie mit der ersten reagieren kann (Seite 3).



Einwaage: 4.91 g. (Tab. 12).

Tabelle 12

$t_s^\circ \text{C}$	20	175	230	310	480
$S \text{ m}^2/\text{g}$	0.26	0.22	0.29	0.34	0.04

Zum Vergleich wurden wieder in der Abb. 6 die additiven Oberflächen eingezeichnet (Tab. 13).

Tabelle 13

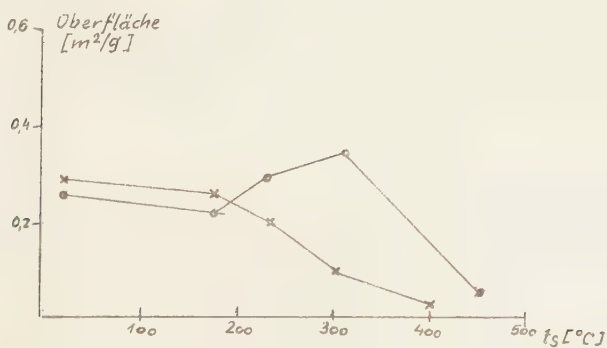
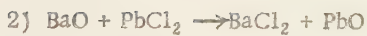
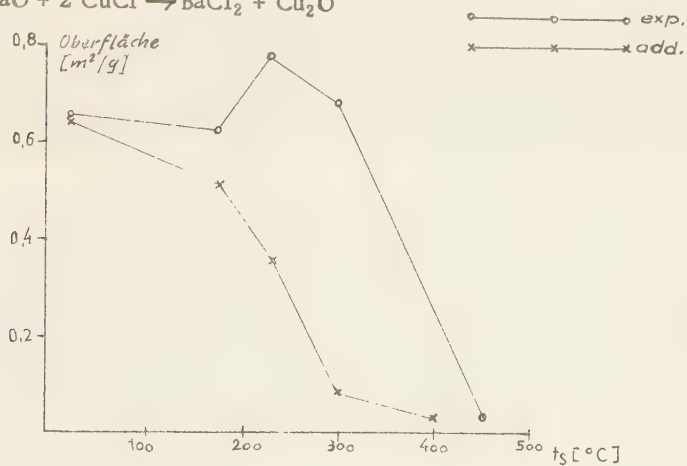
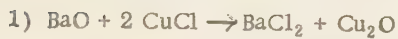
$t_s^\circ \text{C}$	20	175	230	300	400
$S_{\text{add}} \text{ m}^2/\text{g}$	0.29	0.26	0.20	0.10	0.01

Der Verlauf beider Kurven ist denen der anderen Umsetzung analog. Das Maximum liegt bei einer etwas höheren Temperatur (310°). Bleichlorid hat auch einen etwas höheren Schmelzpunkt. Die additive Oberfläche ist bei Zimmertemperatur etwas grösser als die gemessene; dies kommt wohl daher, dass das PbCl_2 die Oberfläche des BaO etwas abdeckt.

Bei den Untersuchungen an den Systemen mit dotiertem PbCl_2 (Lit. 62) ergab sich nur ein allmählicher Anstieg der Wärmetönung, der auch als eine Oberflächenreaktion gedeutet werden kann, es lässt sich aber keine Temperatur dafür angeben.

HEDVALL u. ANDERSON (Lit. 65) konnten in der Umsetzungskurve keinen Knick feststellen, die Knicktemperatur der Erhitzungskurve war 273°C . EHRENS-TORFER fand als Reaktionstemperatur $254\text{--}258^\circ \text{C}$ (Lit. 62). Das Maximum unserer Kurve der Oberfläche liegt bei 310° , etwas oberhalb der Reaktionstemperatur.

Abb. 6 Änderung der Oberfläche bei Reaktionen im festen Zustand
(doppelte Umsetzungen)



Leider ist das angewandte Verfahren kein kontinuierliches, die gezogenen Geraden sind nur Verbindungslinien von Messpunkten und nicht der tatsächliche Verlauf. Es lässt sich somit nicht sagen, ob nicht das eigentliche Maximum bei 290 oder 300° liegt.

Nach den Messungen von v. HEVESY u. SEITH (Lit. 66) ist die Ablösearbeit der Bleionen 3-4mal so gross als die der Chlorionen; PbCl_2 ist Anionenleiter. Infolge des überwiegenden Einflusses der e-Potenz auf den Absolutwert der Leitfähigkeit reicht dieser Unterschied der Bindungsfestigkeit aus, um unipolare Leitung hervorzurufen. Die beweglicheren Cl^- -Ionen leiten vermutlich die Reaktion ein, in den gestörten Potentialverhältnissen sind dann die Pb^{++} -Ionen ebenfalls beweglich.

c) Zusammenfassung der gefundenen Ergebnisse.

Der Verlauf der Oberflächengrösse macht eine Oberflächenreaktion bei 175° sehr wahrscheinlich, die zu einer Abdeckung führt. Im Gebiet der Reaktionstemperatur hat die Oberfläche einen maximalen Wert, was so gedeutet werden kann: Durch die einsetzende Reaktion wird das alte geordnete Gitter zerstört und gleichzeitig viele kleine Keime der neuen Verbindung gebildet.

3) Die Änderung der Oberfläche bei der Wolframat- und Molybdatbildung.

Die Oxydgemische wurden aus den beschriebenen Oxyden hergestellt. Das Mischungsverhältnis war in allen Fällen 50 : 50 Mol-%. Die entsprechenden Mengen der beiden Komponenten wurden abgewogen und in einem gut verschlossenen Gefäss durch Schütteln (15 Minuten) gut vermischt. Von dieser Mischung wurde die jeweils angegebene Menge abgewogen und dem gleichen Verfahren wie bei den Einzeloxyden unterworfen, also bei schrittweise erhöhten Temperaturen gesintert und jeweils die Oberfläche bestimmt.

a) Messergebnisse:

Aus den gemessenen Werten p und v wurden die Variablen für das Diagramm $p/v(p_0 - p)$ gegen p/p_0 ausgerechnet, aus dem Diagramm Achsenabschnitt und Steigung entnommen und v_m und S bestimmt (Tab. 14).

Tabelle 14

a) ZnO-WO_3 .

Einwaage: 2.27 g.

t_s °C	20	180	310	475	690	900
S m^2/g	20.2	19.1	22.5	12.8	2.6	2.4

b) NiO-WO₃. Einwaage: 2.18 g.

t _S °C	20	185	335	470	690	900
S m ² /g	18.5	17.4	24.9	6.7	1.3	0.4

c) NiO-MoO₃.^{x)}

Einwaage: 3.68 g

t _S °C	20	185	325	480	680	900
S m ² /g	1.07	0.97	1.30	1.38	2.42	2.49

Einwaage: 3.79 g

t _S °C	20	175	400	680	900
S m ² /g	0.99	0.86	1.52	2.65	2.93

d) MgO-MoO₃

t _S °C	20	190	330	480	700	900
S m ² /g	2.69	2.34	3.54	1.85	0.44	0.05

Die Wolframate waren nur leicht zusammengebacken. Das Mg-Molybdat war sehr hart, das Ni-Molybdat aber ganz aufgelockert. Bei den Molybdaten hatten sich oberhalb des Ofens ein leichter blauer Spiegel und ein heller kristallin erscheinender Belag gebildet (Sublimation von nicht umgesetzten Molybdänoxid).

Die Proben zeigten alle einen Farbwechsel, der aber nur zwischen 20° und 900° angegeben werden kann, weil das verwendete Quarzgefäß nur mehr durchscheinend war.

	20°	900°C
ZnO-WO ₃	gelb	grünliches weiss
NiO-WO ₃	hellbraun	olivgrün
NiO-MoO ₃	braun	hellgrün
MgO-MoO ₃	weiss	graubraun

^{x)} Es wurde noch eine zweite Probe von NiO-MoO₃ gemessen, da der Anstieg der Oberfläche bei den höheren Temperaturen zuerst als ein Versuchsfehler angesehen wurde.

Die gemessenen Oberflächen wurden in den Abbildungen 7 und 8 in der Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur dargestellt. Zum Vergleich wurden wieder die additiven Oberflächen eingezeichnet.

Für diese additiven Oberflächen ergaben sich folgende Werte (Tab. 15):

Tabelle 15

t_s °C	ZnO-WO ₃	NiO-WO ₃	NiO-MoO ₃	MgO-MoO ₃
20	19.7	19.2	0.97	2.85
200	19.8	19.3	1.14	4.36
350	17.3	16.9	1.08	4.29
500	8.2	7.8	0.89	4.00
700	3.5	3.1	0.49	3.37
900	2.1	1.8	0.39	3.15

h) Diskussion der Oberflächenänderung.

1. ZnO-WO₃.

Die Kurve für die gemessene Oberfläche des Gemisches zeigt charakteristische Abweichungen von der der additiven Oberfläche.

Bei Raumtemperatur ist keine Veränderung feststellbar, die Oberflächen sind innerhalb der Fehlergrenze gleich.

Bei 200° ist eine Verringerung der Oberfläche gefunden worden. Dieser Effekt dürfte am besten so gedeutet werden: In diesem Temperaturgebiet kommt es an den Berührungsflächen der ZnO- und WO₃-Partikelchen zur Bildung von Zinkwolframat und durch die bereits mögliche Oberflächendiffusion bildet sich eine Reaktionshaut; dies ist mit dem von HÜTTIG beschriebenen Abdeckungseffekt in Einklang. Die Reaktion schreitet noch nicht weiter fort, da noch keine Diffusion im Inneren der einzelnen Körner möglich ist.

Bei 300° hat die Oberfläche ein Maximum; die additive fällt nach dem sehr flachen Maximum bei 200° bereits wieder ab. Die Gitterbausteine eines Kristalls führen um ihre Ruhelage Schwingungen aus, deren Amplitudengröße von der Temperatur abhängt. Bei genügend hoher Temperatur tritt die Möglichkeit eines inneren Platzwechsels ein. Bei WO₃ hat man experimentell diese Temperatur eines „merklichen“ Platzwechsels zu $308 \pm 19^\circ\text{C}$ bestimmt (Seite 27). Das Maximum der gemessenen Oberfläche lässt sich somit folgendermassen deuten:

Durch die erhöhte thermische Beweglichkeit der Gitterbausteine zerreißt die unimolekulare Schicht der Oberflächenreaktion und in vorerst ungeordneter Verteilung kommt es zur Ausbildung des Reaktionsproduktes. Das Einsetzen dieser Keimbildung führt zu einer starken Vergrößerung der Oberfläche.

Im Verlauf der weiteren Temperatursteigerung nimmt die Oberfläche sehr rasch ab; durch die nunmehr mögliche Diffusion im Inneren der einzelnen Körner können neue Reaktionspartner an die Phasengrenzflächen herangeführt werden. Während sich immermehr von der Additionsverbindung bildet, geht der zuerst stark aufgelockerte und ungeordnete Zustand der neuen Verbindung allmählich in einen geordneten über. Die Kristallkeime wachsen zu kleinen, meist noch fehlerhaften Kristallblöckchen zusammen.

Bei 700° hat die Oberfläche nur noch etwa 10% der maximalen Oberfläche; bei weiterer Temperatursteigerung nimmt die Oberfläche nur noch wenig ab, es tritt eine geringe Sinterung des entstandenen Zinkwolframat ein. Das Reaktionsprodukt sah kristallin aus.

Zur Untersuchung der aktiven Zustände der beginnenden Reaktion, die nach JANDER (Lit. 67) bei 300° mit der Bildung des Wolframat anfangt, gibt es keine geeignete katalytische Gasreaktion, ein gleiches gilt für $\text{MgO} + \text{WO}_3$.

Der Mechanismus der Zinkwolframatbildung wurde von PSCHERA u. HAUFFE (Lit. 68) untersucht. Die Ausgangsstoffe wurden von vornherein durch das Reaktionsprodukt getrennt, um Phasengrenzreaktionen weitgehend auszuschalten und den nach ihrer Ansicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Ionendiffusion durch das Reaktionsprodukt zu ermitteln. Die Versuche wurden bei 800° durchgeführt. Die Zahlen bei den einzelnen Kästchen der untenstehenden Zeichnung stellen die mittlere Massenänderung in mg der Pastillen von 8 Versuchen bei einer Reaktionszeit von 50 Stunden dar.

WO_3	WO_3	ZnWO_4	ZnWO_4	ZnO	ZnO
-3	-5	+1	+4	+1,5	-

Beide WO_3 -Pastillen weisen einen Gewichtsverlust, beide ZnWO_4 -Pastillen eine Gewichtszunahme auf; die der ZnO -Pastille benachbarte ZnWO_4 -Pastille hat die grösste Massenzunahme. Infolge der Ausbildung von ZnWO_4 -Kristallen auf ZnO nimmt die der ZnWO_4 -Pastille benachbarte ZnO -Pastille ebenfalls etwas an Gewicht zu. Dieser experimentelle Befund wurde dahin gedeutet, dass eine Diffusion von Zn^{++} und W^{6+} Ionen durch die ZnWO_4 -Phase stattfindet.

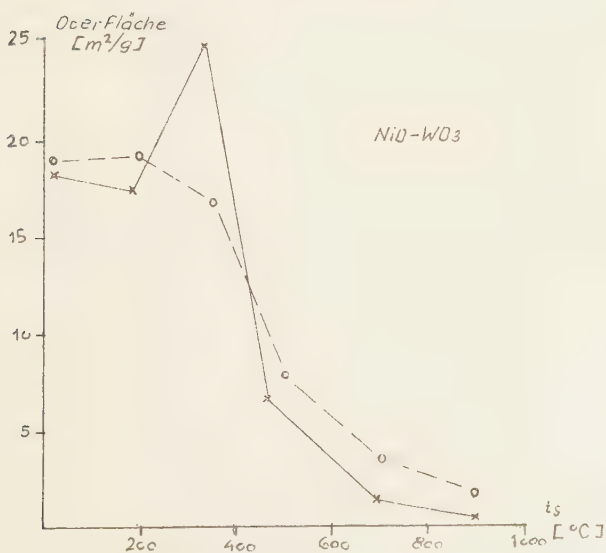
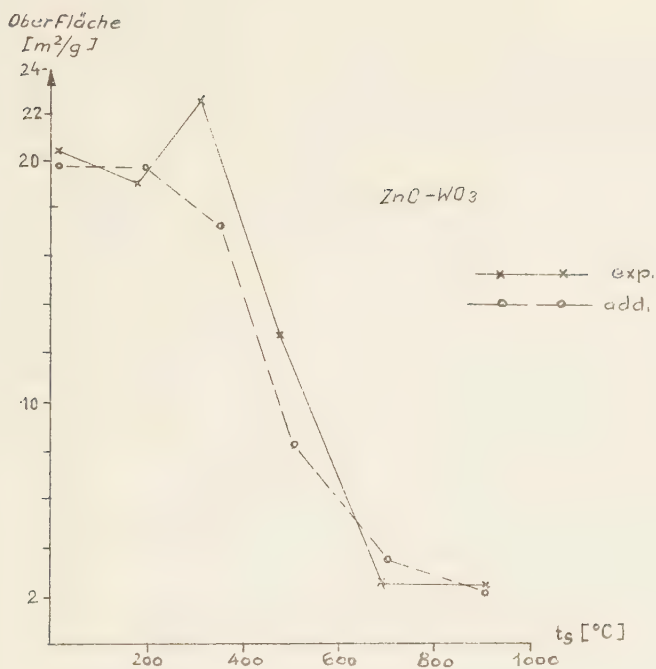
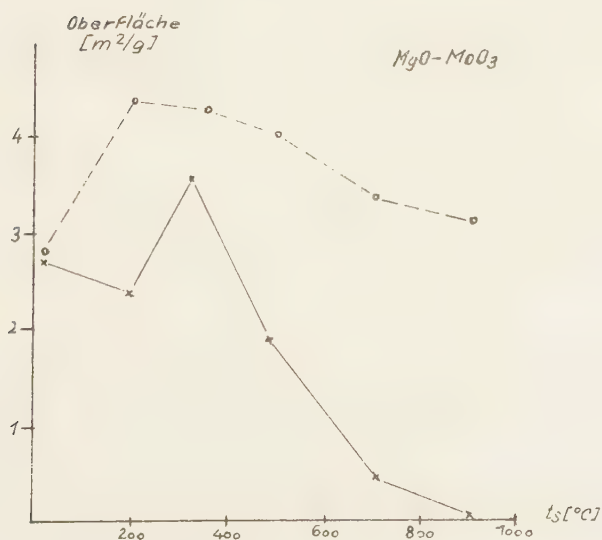
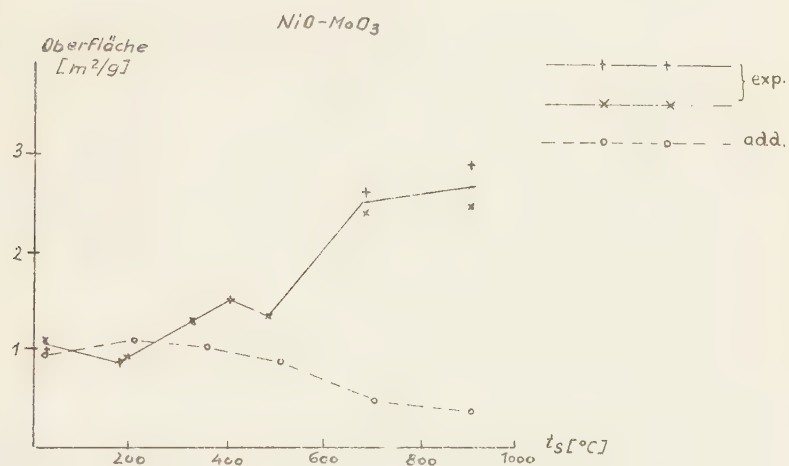


Abb. 7 Änderung der Oberflächengröße bei der Wolframatbildung

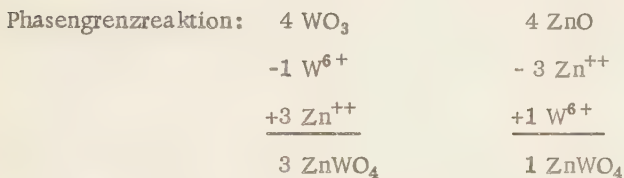
Abb. 8 Änderung der Oberflächengröße bei der Molybdatbildung



Diesem Mechanismus überlagert sich aber ein bevorzugter WO_3 -Transport durch die Wolframphase. Nach dem Reaktionsschema entsprechend den Vorstellungen von WAGNER (Seite 8) müsste die Massenzunahme der ZnWO_4 -Pastille, die an das WO_3 angrenzt, gegenüber der anderen dreimal so gross sein, wenn es sich nur um eine gegenseitige Diffusion von Zn^{++} und W^{6+} Ionen in stöchiometrischen Mengen handelte.

Reaktionsschema:

WO_3	ZnWO_4	ZnO
---------------	-----------------	--------------



Diesen bevorzugten WO_3 -Transport stellen sich die Autoren in Form von Sauerstoffionen über Sauerstoffionenleerstellen und W-Ionen über Fehlordinenstellen vor. Damit in Übereinstimmung konnte durch Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen (Lit. 69) an ZnWO_4 und NiWO_4 mit und ohne Zusätze anderswertiger Oxyde besonders an ZnWO_4 ein relativ hoher Ionenleitungsanteil zwischen 700 und 1000° festgestellt werden.

2. NiO-WO_3 .

Der Verlauf der experimentell gemessenen Oberfläche gegenüber der additiven ist sehr ähnlich dem bei der Bildung des Zinkwolframates. Das Maximum bei 340° ist relativ grösser, der Abfall hernach etwas steiler und die Oberfläche des Reaktionsproduktes bei 900° wesentlich kleiner.

Die Reaktionen bei der Bildung der Wolframate durch Reaktion der pulverförmigen Oxyde zeigen demnach bei mässiger Erhitzung einen Abdeckungseffekt und bei der Temperatur, bei der die Selbstdiffusion von WO_3 einsetzt, eine maximale Oberfläche; bei weiterer Temperatursteigerung wird die Oberfläche sehr rasch klein, was so gedeutet wird, dass die nunmehr in merklichem Ausmass einsetzende Volumendiffusion von WO_3 zu einem raschen Umsatz führt. Das gebildete Reaktionsprodukt hat eine geringe Oberfläche; die beiden Komponenten des WO_3 haben bei 420° den Zustand möglicher Oberflächendiffusion

erreicht. Für den Ablauf der Reaktion dürfte dies von untergeordneter Bedeutung sein, wesentlich erscheint die „Wanderung“ des WO_3 .

3. NiO-MoO_3 .

Bei Zimmertemperatur ist die gemessene Oberfläche gleich der additiven, bei Erhitzung auf etwa 200° tritt ein deutlicher Abdeckungseffekt auf.

Bei weiterer Steigerung der Sinterungstemperatur wird die Oberfläche wieder grösser und erreicht bei 400° ein relatives Maximum; darauf nimmt sie wieder etwas ab. Die Probe zeigt bei einer Sinterungstemperatur über 500° keine weitere Verkleinerung der Oberfläche entsprechend dem normalen Fortgang einer Reaktion und einer beginnenden Sammelkristallisation, sondern sie nimmt sehr stark zu. Auch von 680° bis 900° nimmt die Oberfläche noch etwas zu.

Der Verlauf der Oberfläche ist bis 500° dem Verlauf bei der Wolframatbildung analog, ab 500° tritt ein völlig anderes Verhalten ein: Die Oberfläche nimmt wieder zu.

Der Schmelzpunkt von MoO_3 liegt bei 795° , aber das trägt nichts zur Deutung bei, denn eine Schmelze müsste ja den Reaktionsfortgang fördern und zu einer Verringerung der Oberfläche führen. Die Zunahme der Oberfläche ist vielmehr wohl auf eine Sublimation von noch nicht umgesetztem MoO_3 und auf die Sauerstoffabsplaltung beim Wertigkeitswechsel des MoO_3 zurückzuführen, wie eine Analyse des NiO-MoO_3 -900 ergab, die dankenswerterweise von Dr. NÖTH im Institut für anorganische Chemie durchgeführt wurde:

Ergebnis:	Ni	27.7%
	Mo	45.4%

Nimmt man an, dass die Differenz zu 100% Sauerstoff ist, so ergibt sich die Zusammensetzung: $\text{NiMoO}_{3.56}$. Durch die Absplaltung von Sauerstoff wurde die Substanz aufgelockert und somit eine grössere Oberfläche hergestellt. Die Streuung der Werte bei 680 und 900° ist durch die dabei auftretenden Unregelmässigkeiten bedingt.

Bei der Anwendung der differentiellen Thermoanalyse konnte bei NiO-MoO_3 keine Wärmetönung gemessen werden (Lit. 70); dies lässt auf eine geringe und langsame Wärmeentwicklung schliessen. Daher wurde die Beobachtung der Extinktionsänderung an verschieden hoch erhitzten Proben zu quantitativen Aussagen über die Reaktionskinetik herangezogen. Die Extinktionsänderung bei den Reaktionsgemischen entspricht dem bei der angewandten Temperatur erzielten Reaktionsumsatz. Durch die Beobachtung der Reaktionskinetik dieser Additionsreaktion im festen Zustand sollten bei Verwendung von verschieden dotierten Nickel-

oxydpräparaten (Lithium- und Chrom-Zusätze) Anhaltspunkte für die Fehl-
ordnungsänderung im Nickeloxydgitter gewonnen werden.

Die Untersuchung der zwischen 400 und 800° getemperten Reaktionsgemische (1 Stunde) führte zur Unterteilung in zwei charakteristische Temperaturintervalle. Im Temperaturbereich bis 700° konnte aus der Änderung der Extinktion eine stetige Zunahme des Reaktionsumsatzes geschlossen werden. Ab 700° setzt ein entgegengesetztes Verschieben der Extinktionskurven ein, was mit dem Verdampfen des MoO_3 gedeutet wurde.

Die Kurven 2, 3, 4 (400, 450, 500°) der zitierten Arbeit heben sich von der Extinktionskurve 1 für das nicht erhitzte Präparat nur ganz schwach ab. Im Temperaturbereich bis 500° findet demnach noch kein Reaktionsumsatz statt. Die geringfügigen Unterschiede werden der Oberflächenänderung der einzelnen Kristallite zugeschrieben. Auch die Inkonzanz der Richtung der Extinktionsänderungen für die Kurven 2 bis 4 lässt auf Oberflächenvorgänge schliessen.

Bei Kurve 5 für das bei 550°C getemperte Reaktionsgemisch ist dagegen ein merklicher Reaktionsbeginn erkennbar. Die Temperatursteigerung auf 600° bewirkt die höchste Umsatzzunahme; die Kurven der bei 650 und 700° getemperten Proben sind nochmals nach tieferen Extinktionswerten verschoben, es liegt ein praktisch vollständiger Reaktionsumsatz vor. Die Kurve 8 (700°) liegt über Kurve 7, was mit der Sublimation des MoO_3 erklärt wurde. Es wurde auch aus der Steigung der Arrhenius-Geraden für den Verdampfungsvorgang die Aktivierungsenergie für die Verdampfung aus dem Reaktionsgemisch (obwohl vorher vollständiger Reaktionsumsatz angenommen wurde), zu 65 kcal/Mol bei reinem NiO , zu 53 kcal/Mol bei $\text{NiO} + 1\% \text{Li}_2\text{O}$ bestimmt. Die Sublimationswärme des Molybdänoxydes beträgt bei 695°: 68.1 kcal/Mol.

Nach diesen Messungen beginnt die Reaktion merklich zu werden in dem Temperaturintervall 500 bis 550°, die Temperatur des Zusammenbackens wurde zu $435 \pm 10^\circ$ bestimmt (Seite 27), das Maximum der Oberfläche liegt bei 400°, also kurz bevor die Volumendiffusion nach anderen Messungen festgestellt und bevor bei den Extinktionsmessungen ein Reaktionsumsatz bemerkt wurde.

4. MgO-MoO_3 .

Qualitativ hat die Kurve der Oberfläche in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur den gleichen Verlauf wie bei den anderen Systemen, nur weicht sie in diesem Fall stark von der additiven ab.

Das Maximum der Oberfläche liegt bei etwa 350° bei der Aufnahme einer Erhitzungskurve beginnt die Reaktion bei 425° und ist bei 600° beendet (Fig. 71), die Bildungswärme wurde dabei zu 7.3 kcal bestimmt. Ferner wird in der gleichen

Arbeit mitgeteilt, dass nach einmaligem Erhitzen auf 800° innerhalb von 5 Stunden der Umsatz etwa 30 Gewichtsprozent betrug. Bei solchen Pulverreaktionen ist nie ein vollständiger Umsatz erreichbar, falls man nicht zwischendurch die Mischung neu verreibt, um die Phasengrenzen neu zu schaffen.

In diesem Fall, wo eine Komponente auch bei 900° noch nicht die Temperatur des Zusammenbackens erreicht hat, fällt der Unterschied der beiden Kurven besonders auf. Die andere Komponente wurde über ihren Schmelzpunkt erhitzt, was den Reaktionsablauf begünstigte und die Oberfläche stark verkleinerte.

Die Oberflächenänderung bei der Molybdatbildung hat in den beiden Systemen einen etwas verschiedenen Gang: Die Additivität bei Zimmertemperatur, die Verringerung bei einer 15stündigen Erhitzung auf 200° und ein Maximum der Oberfläche bei 400 bzw. 330° weisen beide auf, doch dann setzt beim MgMoO_4 eine starke Verkleinerung der Oberfläche ein, beim NiMoO_4 wird durch Sauerstoffabspaltung und Verdampfung eine Vergrößerung der Oberfläche herbeigeführt.

VI. Vergleich der Ergebnisse bei Wolframat- und Molybdatbildung mit denen bei der Spinellbildung.

Die Reaktionen bei der Bildung der Wolframate und Molybdate aus ihren pulverförmigen Komponenten zeigen bei Zimmertemperatur eine innerhalb der Fehlergrenzen additive Oberfläche, beim Erhitzen einen Abdeckungseffekt im Sinne der ersten HÜTTIG'schen Periode, „dass schon eine verhältnismässig geringfügige Temperaturvorbehandlung ein inniges Zusammenrücken und Zusammenhaften bewirkt und dass sich die Partikelchen der verschiedenen Oxyde fester und enger aneinanderschmiegen, als es bei den chemisch gleichartigen Partikeln der Fall ist“ (Lit. 72).

Das Maximum der Oberfläche liegt in dem Temperaturintervall, in dem die Selbstdiffusion von WO_3 bzw. MoO_3 nach den Messungen (Seite 27) in merklichem Ausmass einsetzt. Die Komponenten sind schon soweit aufgelockert, dass der bei dieser Temperatur bewegliche Partner in ihr Gitter hineindiffundieren kann, dass also auch Fremddiffusion möglich ist: diese Bereitschaft des nicht diffundierten Partners hat vor allem JANDER (Lit. 10) in seinen Versuchen klargelegt. Ein Einfluss der Komponenten des WO_3 bzw. MoO_3 auf die Lage des Maximums kann nicht diskutiert werden, da hierzu eine (fast) kontinuierliche Messanordnung nötig ist. Bei den vorliegenden Ergebnissen lässt sich nur einem gewissen Temperaturintervall ein Oberflächenwert zuordnen, die dazugehörige Temperatur ergab sich aus den jeweiligen Versuchsbedingungen.

Nach dem Maximum nimmt die Oberfläche (bei allen Systemen ausser bei NiMoO_4) sehr rasch ab. Die nun in ausreichender Masse vor sich gehende Gitter selbst- und -fremddiffusion sorgt dafür, dass die im Temperaturgebiet der maximalen Oberfläche gebildeten Keime der neuen Verbindung sich energetisch günstig lagern bzw. ganz oder teilweise verschwinden unter Bildung anderer Orientierung oder Vergrösserung einer Gruppe schon vorhandener Kristallite.

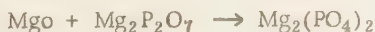
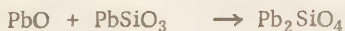
Mit den durchgeführten Messungen ist keine Entscheidung über die wandernde Gruppe oder Ionenart möglich, aber der experimentelle Befund, dass die Oberfläche rasch abnimmt, sobald die Volumendiffusion von WO_3 bzw. MoO_3 möglich ist, legt den Schluss nahe, dass für die Durchreaktion die Ablösung des WO_3 bzw. MoO_3 aus seinem Gitterverband massgebend ist. Ob das WO_3 als ungeladene Gruppe wandert oder als W-Ionen über Fehlordnungsstellen und O^{--} -Ionen über Sauerstoffionenleerstellen, bleibt natürlich in unseren Versuchen unbeantwortbar.

Es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten, die die Wanderung ungeladener Gruppen wahrscheinlich machen.

Zur Untersuchung der Reaktion $\text{ZnWO}_4 + \text{MgO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{MgWO}_4$ wurden von JANDER zwei Pastillen aus MgO und ZnWO_4 aneinandergespresst und zwei Tage auf 850°C erhitzt. Die Pastillen konnten nach der Reaktion wieder getrennt werden. Bei ihrer Untersuchung wurde gefunden, dass die MgO -Pastille viel Wolframat, aber praktisch kein Zn enthielt und dass in der ZnWO_4 -Pastille nicht einmal Spuren von MgO nachgewiesen werden konnten. JANDER (Lit. 73) erklärt sein Versuchsergebnis folgendermassen: An der Berührungsfläche der beiden Pastillen wandert das WO_3 vom ZnO zum MgO hinüber. Für den weiteren Verlauf der Reaktion muss das WO_3 von den in der Nähe des Pastillenkontaktes liegenden nach den entfernteren MgO -Schichten hinüberwechseln. Ähnliches gilt für die Wanderung der WO_3 -Gruppen aus dem Inneren der Wolframatpastille nach den Kontaktflächen hin. Da weder MgO noch ZnO in dem betreffenden Temperaturgebiet Ionenleitung zeigen, ist der Stofftransport auf die wanderungsfähigen WO_3 -Gruppen zurückzuführen.

Von HEDVALL wurde schon an anderen Systemen die Wanderung von Saueranhydritgruppen sehr wahrscheinlich gemacht.

Sorgfältige Experimente von JAGITSCH (Lit. 74) haben gezeigt, dass die Reaktionen:



durch eine Wanderung von PbO und P_2O_5 vollzogen werden. G. COHN, der diese Arbeiten zitiert (Lit. 75), schreibt, dass diese Wanderung von ungeladenen Teilchen gegenwärtig nur skizzenhaft (sketchily) verstanden wird.

Bei einer Untersuchung der Diffusion in den Wolframaten und Molybdaten fand JANDER (Lit. 76), dass die Erdalkaliverbindungen BaWO_4 , BaMoO_4 , SrWO_4 , CaWO_4 und CaMoO_4 eine Diffusion von Ionen zeigen, dagegen diffundieren bei MgWO_4 , MgMoO_4 , ZnWO_4 und NiWO_4 die Einzeloxyle; diese haben ein Doppeloxydgitter, jene ein Ionengitter. Untersuchungstemperatur 600 bis 1000°.

Auch RAU (Lit. 70) nimmt zur Deutung einen bevorzugten MoO_3 -Transport an und schreibt: „Der Reaktionsfortgang kann also durch die Verschiebung der Phasengrenzfläche NiO/MoO_3 in das NiO gedeutet werden“.

HAUFFE findet bei seinen Versuchen (Lit. 68) ebenfalls eine bevorzugte WO_3 -Wanderung. Er erklärt dies mit dem bei 800°C beachtlichen Dampfdruck; es komme zu einer bevorzugten Anreicherung an WO_3 auf der dem WO_3 benachbarten Zinkwolframapatpastille und damit zu einem Konzentrationsgefälle an WO_3 in der Zinkwolframapatphase.

Diese Erklärung erscheint uns in keiner Weise plausibler als die durch Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen nahegelegte Diffusion des WO_3 bzw. MoO_3 , die bereits die Temperatur möglicher Gitterdiffusion überschritten haben. In einem ungestörtem Kristall ist ein „Springen“ ganzer Molekülgruppen aus räumlichen und energetischen Gründen schwer verständlich, aber bei diesen Reaktionen wird ja das ursprüngliche Gitter zerstört. Bevor das alte Gitter aber völlig aufgelöst und das neue gebildet ist, tritt ein Übergangszustand ein, der so locker ist (Maximum der Oberfläche!), dass eine Diffusion von WO_3 und MoO_3 energetisch durchaus möglich sein könnte.

Für den Reaktionsablauf bei einer anderen Doppeloxydbildung, der Spinellbildung z. B.: $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ wird angenommen, dass der Stofftransport durch die kleineren Kationen Mg^{2+} (Ionenradius 0.78 Å) und Al^{3+} (0.57 Å) besorgt wird, während die grösseren O^{2-} (1.32 Å) als stillstehend betrachtet werden (Lit. 77). Diese Annahme steht in gutem Einklang mit den Ansichten über den Aufbau der Spinelle (Lit. 78) aus einem wohlgeordneten Sauerstoffionengitter und den darin teilweise regellos eingestreuten Kationen.

Die Änderung der Oberfläche bei der Erhitzung eines $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemisches ist in Abb. 9 dargestellt. Aus dem Verlauf der Oberfläche ist kein zuverlässiger Schluss für einen Reaktionsablauf möglich. Das Diagramm zeigt nur eine Vergrößerung der Oberfläche im Temperaturbereich von 300 bis 500°, was als eine Oberflächenreaktion gedeutet wurde. Bei höherer Temperatur nimmt die Oberfläche ab und wird bei 650° kleiner als die additive, obgleich noch keine

Abb. 9 Änderung der Oberflächengröße bei der Spinellbildung

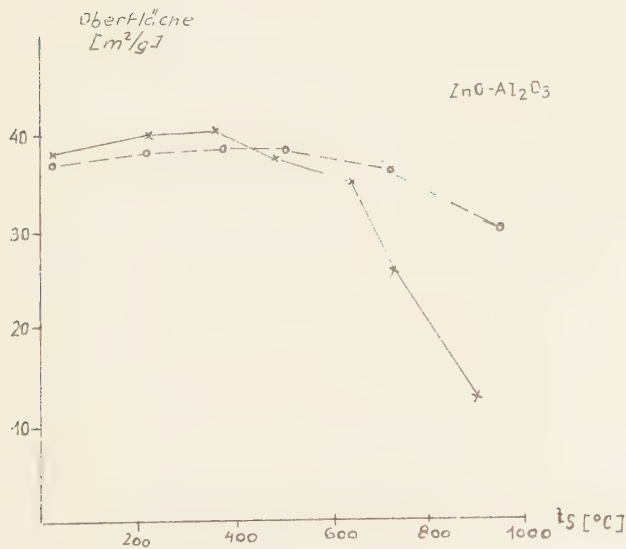
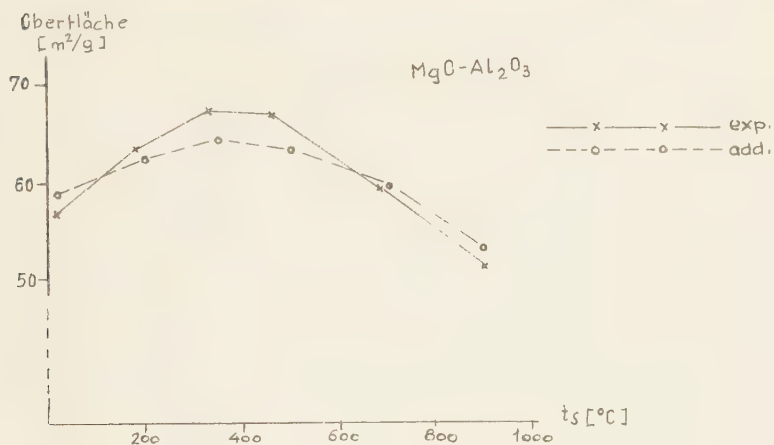
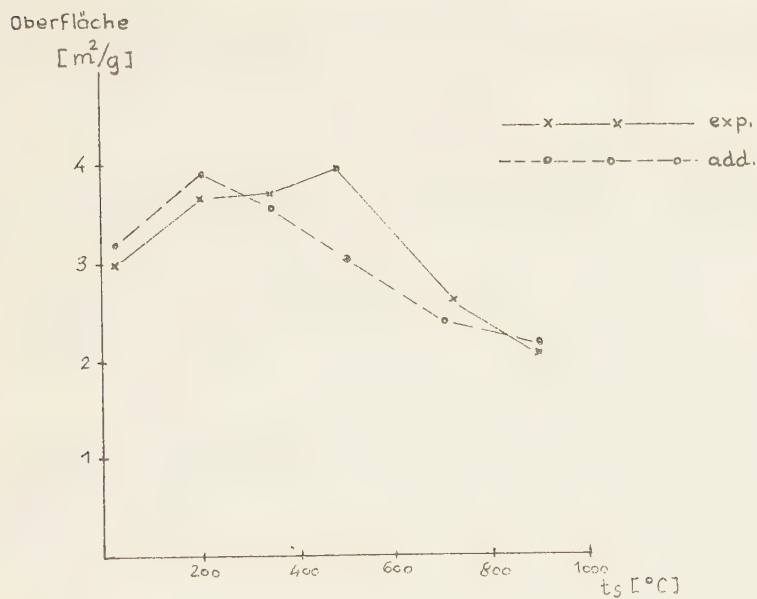


Abb. 10 Änderung der Oberflächengröße bei der ZnCr_2O_4 -Bildung



Komponente nach der Regel von TAMMAN im Zustand der Gitterdiffusion ist. Bei dem System $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ befindet sich das ZnO in diesem Zustand. Abb. 9 zeigt die von MARHENKEL gemessene Oberfläche (Lit. 79). Der Kurvenverlauf zeigt eine starke Verkleinerung der Oberfläche ab 650° . Eine Diffusion von Zn- und O-Ionen durch die Spinellschicht in das Al_2O_3 wurde auch von BENGTON u. JAGITSCH nachgewiesen (Lit. 16).

Wegen der grossen Oberfläche von Al_2O_3 sind die Änderungen durch Oberflächenreaktionen vor der Volumenreaktion nicht deutlich feststellbar; bei der Bildung der Chromspinelle treten sie besser hervor. Als Beispiel wurde in Abb. 10 das System $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ dargestellt.

Verglichen mit der Wolframatbildung und Molybdatbildung zeigt die Bildung der Chromspinelle in Hinblick auf die Oberflächenreaktionen ein völlig anderes Verhalten.

Alle gemessenen Systeme haben bei Zimmertemperatur eine kleinere Oberfläche, mit steigender Temperatur nimmt sie zu, und erreicht ein Maximum in dem Temperaturintervall in dem eine Komponente den Zustand möglicher Oberflächendiffusion erreicht. Noch bevor für eine Komponente nach der Regel von TAMMAN die Temperatur der Gitterdiffusion erreicht ist, nimmt die Oberfläche wieder ab.

Der Vergleich der Wolframat- und Molybdatbildung mit der Spinellbildung zeigt, dass für die Doppeloxydbildung bezüglich der Veränderung der Oberfläche während der Reaktion der pulverförmigen Komponenten nicht für alle Systeme gleiche Verhältnisse herrschen, wohl aber in den einzelnen Gruppen.

Zur Beurteilung des Zustandekommens der Oberflächenreaktion wäre es wichtig, zu wissen, wo (auf beiden Komponenten, nur auf einer, oder als beide zusammenhaltende Zwischenschicht) und in welcher Form (als zusammenhängende Schicht oder an einzelnen energetisch günstigen Stellen) sich dieses Reaktionsprodukt bildet.

VII. Zusammenfassung

Die Veränderung der Oberflächengrösse wurde bei einigen Reaktionen pulverförmiger Komponenten mit der BET-Adsorptionsmethode mit Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs untersucht.

Zuerst wurde die Abhängigkeit der Oberfläche der Komponenten von der Sinterungstemperatur bestimmt.

Die Oxyde des Wolframs, Molybdäns und Nickels zeigen bei mässiger Erhitzung (200°) eine Zunahme der Oberfläche. Bei Steigerung der Sinterungstemperatur nimmt ihre Oberfläche zuerst langsam, dann, vorallem bei MoO_3 und WO_3 , rasch ab.

Bei Bariumoxyd und Kupfer-(I)-oxyd nimmt die Oberfläche monoton ab. Die Oberfläche von Bleichlorid war nicht messbar.

Der Reaktionstyp $A_{\text{fest}} + B_{\text{fest}} = C_{\text{fest}} + D_{\text{fest}}$ wurde an Hand der Systeme $\text{BaO} + 2 \text{CuCl} = \text{BaCl}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$ und $\text{BaO} + \text{PbCl}_2 = \text{BaCl}_2 + \text{PbO}$ untersucht.

Die Oberfläche nimmt zuerst ab (180°), dann wieder zu und erreicht im Temperaturintervall der Reaktionstemperatur ihren maximalen Wert. Anschliessend fällt sie rasch ab.

Das Minimum der Oberfläche macht einen Abdeckungseffekt durch Oberflächenreaktion wahrscheinlich, das Maximum wurde als Auflockerung des alten Gitterverbandes und Bildung von Kristallkeimen der neuen Verbindung gedeutet.

Als Beispiel für die Doppeloxydbildung wurde die Wolframat- und Molybdatbildung untersucht.

Die Oberflächen sind bei Zimmertemperatur additiv; bei 200° tritt ein deutlicher Abdeckungseffekt auf; in dem Temperaturintervall, in dem die Gitterdiffusion von WO_3 bzw. MoO_3 einsetzt, hat die Oberfläche ein Maximum, hernach nimmt die Oberfläche mit Ausnahme von NiMoO_4 rasch ab. Die Ausnahme konnte durch Sublimation sowie den Wertigkeitswechsel des Molybdäns und die dadurch hervorgerufene Sauerstoffabspaltung erklärt werden.

Zum Schluss wurde ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der Spinellbildung durchgeführt.

Bei der Spinellbildung, die in der Diplomarbeit untersucht wurde, treten etwas andere Verhältnisse auf. Durch Oberflächenreaktionen wird eine Vergrösserung der Oberfläche herbeigeführt; bevor noch die Volumendiffusion in merklichem Ausmass möglich ist, beginnt die Abnahme der Oberfläche.

Über den Reaktionsmechanismus können auf Grund der vorgenommenen Messungen keine Aussagen gemacht werden, jedoch erscheint es unwahrscheinlich, dass ein Mechanismus nach der WAGNERSchen Hypothese vorliegt, da in den entsprechenden Temperaturbereichen nicht beide Kationen beweglich sind. Aus der Abnahme der Oberfläche nach Überschreiten der Temperatur der möglichen Gitterdiffusion für WO_3 bzw. MoO_3 wird eine bevorzugte WO_3 - bzw. MoO_3 -Diffusion vermutet.

1. G. Tamman Lehrbuch der Metallkunde, IV. Auflage,
Leipzig 1932.
2. W. C. Roberts-Austen Proc. Roy. Soc. London 59, 288 (1896).
3. J. W. Cobb J. Soc. chem. Ind. 29, 69, 250, 799 (1910).
4. K. Endell Z. angew. Chem. 26, 582 (1913).
5. J. A. Hedvall Z. anorg. allg. Chem. 86, 201, 296(1914);
92, 301, 381 (1915); 93, 313 (1915).
6. J. A. Hedvall u. J. Heubeger Z. anorg. allg. Chem. 122, 181(1922);
128, 1(1923); 135, 49(1924);
140, 243 (1924).
7. J. A. Hedvall Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Seite 68,
Leipzig 1928.
8. G. Tamman Z. anorg. allg. Chem. 160, 101 (1927).
9. G. Tamman u. Mitarbeiter Z. anorg. allg. Chem. 149, 21 (1925).
10. W. Jander Z. anorg. allg. Chem. 174, 11 (1928).
11. G. Tamman Z. angew. Chem. 39, 869 (1926).
12. G. Tamman u. O. A. Mansuri Z. anorg. allg. Chem. 126, 119 (1923).
13. O. Hahn u. Müller Z. elektr. Chem. 29, 189 (1923).
14. W. Jander Z. anorg. allg. Chem. 149, 21(1926);
241, 225 (1939).
15. C. Tubandt, H. Reinhold Z. phys. Chem. B 24, 22 (1934).
16. Bengtson, Jagitsch Ark. Kem. Mineral. Geol. 24A, Nr. 18
(1947).
17. G. F. Hüttig Z. anorg. allg. Chem. 224, 225 (1935);
Z. Elektrochem. 41, 429, 527 (1935);
Z. angew. Chem. 49, 882 (1936).
18. D. Balarew Z. anorg. Chem. 160, 92 (1927).
19. J. Frenkel Z. Physik 35, 652 (1926).
20. C. Wagner, W. Schottky Z. physik. Chem. B 11, 163 (1930).
C. Wagner Z. physik. Chem. Bodensteinfestband 177
(1931),
B 22, 181 (1933).
21. G. Tamman Z. anorg. Chem. 111, 78 (1920).
22. N. B. Pilling u. R. E. Bedworth J. Institut of Metals 29, 529 (1923).
23. C. Wagner Z. physik. Chem. B 21, 25 (1933),
32, 447 (1936).
24. E. Koch, C. Wagner Z. physik. Chem. B 34, 317 (1936).
25. K. E. Zimen, G. Johansson, J. Chem. Soc. London 392 (1949).
M. Hillert

26. K. Hauße, K. Pschera Z. anorg. Chem. 262, 147 (1950).
27. C. Wagner Z. anorg. Chem. 236, 320 (1938); Z. Elektrochemie 47, 696 (1941).
28. W. Jost Diffusion und chemische Reaktion im festen Zustand, S. 180, Dresden 1937.
29. P. H. Emmett Measurement of Surface Areas, Catalysis 157.
30. K. J. Laidler Chemisorption, Catalysis I, 77, New York 1954.
31. I. Langmuir J. A. C. S. 38, 2221 (1916); 40, 1361 (1918).
32. S. Brunauer, P. H. Emmett J. A. C. S. 57, 1754 (1935); 59, 153 (1937).
33. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller J. A. C. S. 62, 1723 (1940).
34. W. D. Harkins, G. Jura, E. H. Loeser J. A. C. S. 68, 554 (1946).
35. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller J. Phys. Chem. 39, 181 (1935).
36. R. Fowler J. A. C. S. 60, 309 (1938).
37. A. B. D. Cassie Proc. Cambridge Phil. Soc. 31, 260 (1935).
38. W. G. MacMillan Trans. Faraday Soc. 41, 450 (1945).
39. W. C. Walker, A. C. Zettlemoyer J. Chem. Phys. 14, 263 (1946),
17, 772 (1949).
40. T. L. Hill J. Chem. Phys. 15, 390 (1947).
41. W. G. MacMillan, E. J. Teller J. Phys. Colloid. Chem. 52, 58 (1948).
42. A. Barrer, B. Meckenzie, C. J. MacLeod J. Chem. Phys. 15, 767 (1947).
43. M. A. Cook J. Chem. Phys. 19, 25 (1951), J. Phys. u. Colloid. Chem. 55, 17 (1951).
44. A. G. Nasini, G. Saini J. Chem. Soc. 1952, 1736.
45. W. D. Harkins, G. Jura J. A. C. S., 70 (1948), 2925.
46. G. H. Halsey jun. J. A. C. S., 71 (1949), 791.
47. T. L. Hill Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. -M. Schwab, Bd. 5, S. 65. Springer-Verlag Wien 1957.
48. S. Brunauer J. A. C. S. 66, 1362 (1944).
49. E. H. Ries jr., R. A. Van Nordstrand, W. E. Kreger Discussions of the Faraday Soc. 8, 54 (1950).
50. T. L. Hill Theorie of Physical Adsorption, Advances of Catalysis IV, 227.
51. S. Brunauer The Adsorption of Gases and Vapors, S. 32.
52. v. Antopoff Koll. Z. 129, 1 (1952). ferner Lit. 32.
53. E. H. Ries jr., R. A. Van Nordstrand, W. E. Kreger J. A. C. S. 69, 39 (1947).

- 50 W. G. Frankenburg J. A. C. S. 66, 1827 (1944).
51. Meyer u. Ronge Z. angew. Chem. 52, 637 (1939).
52. v. Antropoff Koll. Z. 129, 8 (1952)
53. S. Ehrenstorfer Diplomarbeit München 1957
- 54 G. Jander, H. Wendt Einführung in das anorg. chem. Praktikum, S. 74, Stuttgart 1952.
55. Sergio Tira Ricerca sci. 24, 1072 (1954), Zentralblatt 1955, 10459.
56. G. Tamman Z. anorg. allg. Chem. 39, 869 (1926).
57. R. Jagitsch Ark. Kem. Mineral. Geol. A15, Nr. 17 (1942).
58. G. F. Hüttig Handbuch der Katalyse, Bd. 6, 388.
- 59 G. F. Hüttig Kolloid Z. 99, 270 (1942), Lit. 58: Seite 392.
60. W. Köhler Diplomarbeit, München 1958.
61. J. A. Hedvall Z. anorg. allg. Chem. 197, 399 (1931).
62. S. Ehrenstorfer Dissertation München 1958.
63. J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. 170, 71 (1928).
- E. E. Gustavson
64. C. Tubandt, Boudouin Handbuch der Exp. Phys. Bd. II, Teil 1, 448, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1933.
65. J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. 193, 29 (1930).
- W. Anderson
66. G. v. Hevesy, Seith Z. S. f. Phys. 56, 790 (1929).
- 67 G. Jander, Wenzel Z. anorg. allg. Chem. 246, 67 (1941).
68. K. Pschera, K. Hauffe Z. anorg. allg. Chem. 264, 218 (1951).
69. Landsberg, Raether, Hauffe Unveröffentlichte Messung, zitiert in Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen, S. 603, Springer Verlag Berlin 1955.
70. M. Rau Dissertation München 1957.
71. G. Tamman, Fr. Westerhold Z. anorg. allg. Chem. 149, 35 (1925).
72. G. F. Hüttig Z. Elektrochem. 41, 529 (1935)
- Z. anorg. allg. Chem. 223, 244 (1935).
73. G. Jander Z. anorg. Chem. 190, 171, 397 (1930).
74. R. Jagitsch, G. Perlström Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 22A, Nr. 5 (1946).
- R. Jagitsch, B. Bengsten Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 22A, Nr. 6 (1946).
75. G. Cohn Chem. Rev. 42, 527 (1947).
76. G. Jander Z. angew. Chem. 43, 1060 (1930).
77. C. Wagner Z. physik. Chem. B 34, 309 (1936).
- 78 T. Burth, E. Poscziak Z. Kristallogr. 82, 325 (1932)
- G. Högg, G. Söderholm Z. physik. Chem. B 29, 88, 95 (1935).
79. H. Marhenkel Dissertation München 1956.

Lebenslauf

Am 2. September 1932 wurde ich in Aussig/Elbe als Sohn des Tierarztes Dr. Josef Köhler und seiner Ehefrau Klara geb. Kindler geboren.

Nach vier Klassen Volksschule besuchte ich bis April 1945 das hum. Gymnasium in Aussig und ab November 1946 das hum. Gymnasium in Ingolstadt, wo ich 1952 mein Abitur ablegte.

Im November 1952 begann ich das Studium der Physik an der Universität in München, wo ich im Mai 1955 meine Diplomvorprüfung bestand.

Seit dem Sommersemester 1956 war ich im Institut für physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. G.-M. Schwab mit der Durchführung der Diplomarbeit und vorliegender Dissertation beschäftigt.

